N° D'ORDRE :

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR


## RENÉ ROMANN

Ingénieur chimiste I. C. N.
Licencié ès sciences
Préparateur de chimie physique à la Faculté des Sciences


---

**1re THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES EN SOLUTION DILUÉE

**2e THÈSE.** — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le décembre 1913 devant la Commission d'examen*

---

MM. GUNTZ. . . . . *Président*
MULLER . . . . . } *Examinateurs*
ROTHÉ. . . . . }

---


NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1913

CONTRIBUTION

A

# L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES

## EN SOLUTION DILUÉE

# UNIVERSITÉ DE NANCY

## FACULTÉ DES SCIENCES

**Doyen**

M. FLOQUET

**Assesseur**

M. PETIT

**Professeurs honoraires**

MM. HALLER; BLONDLOT; CARTAN; BLAISE; LE MONNIER
THOULET

**Chargé de cours honoraire**

M. MILLOT

**Professeurs**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | FLOQUET | *Analyse.* |
| | MOLK | *Mécanique rationnelle.* |
| | CUÉNOT | *Zoologie.* |
| | GUNTZ | *Chimie minérale.* |
| | VOGT | *Mathématiques appliquées.* |
| | PETIT | *Chimie agricole.* |
| | MULLER | *Chimie physique et Électro-chimie.* |
| | NICKLÈS | *Géologie.* |
| | MINGUIN | *Chimie.* |
| | GAIN | *Botanique.* |
| | GUTTON | *Physique.* |
| | ROTHÉ | *Physique.* |
| | GRIGNARD | *Chimie organique.* |
| | GUYOT | *Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.* |
| | WAHL (en congé) | *Chimie industrielle.* |
| | HUSSON | *Calcul différentiel et intégral.* |

**Professeurs adjoints**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BOUIN | *Zoologie appliquée.* |
| | MAUDUIT | *Electrotechnique.* |
| | REBOUL | *Physique.* |

**Chargés de cours**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | HACKSPILL | *Chimie industrielle.* |
| | N. | *Géologie et Minéralogie.* |

**Maître de conférences**

| | | |
|---|---|---|
| M. | BEAUVERIE | *Botanique.* |

**Directeurs de Laboratoire**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | HAHN | *Laboratoire de mécanique appliquée.* |
| | WENCELIUS | *Laboratoire d'analyses industrielles.* |

**Chargés d'un cours complémentaire**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | MARSAL | *Météorologie.* |
| | QUIBY | *Mécanique appliquée.* |

**Secrétaire**

M. ROVEL

N° D'ORDRE:

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR


## RENÉ ROMANN

Ingénieur chimiste I. C. N.
Licencié ès sciences
Préparateur de chimie physique à la Faculté des Sciences


---

**1re THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES EN SOLUTION DILUÉE

**2e THÈSE.** — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le décembre 1913 devant la Commission d'examen*

---

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MM. GUNTZ. . . . . *Président*
MULLER . . . . . } *Examinateurs*
ROTHÉ. . . . . }

---


NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1913

A MES PARENTS

A MA TANTE

*Témoignage de profonde affection*
*et de reconnaissance*

A Monsieur

# P.-TH. MULLER

PROFESSEUR DE CHIMIE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

*Respectueux hommage*
*de profonde gratitude*

# TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION . . . . . 1

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

LES SOLUTIONS DILUÉES . . . . . 5

*Analogie des gaz et des solutions* . . . . . 5
*Hydratation. Viscosité* . . . . . 7
*Sels doubles. Nature du solvant* . . . . . 12
*Double décomposition. Hydrolyse* . . . . . 13
*Définition des limites de nos solutions diluées* . . . . . 16
*Conclusions* . . . . . 19

MATIÈRES PREMIÈRES . . . . . 20

*Préparation des sels d'argent* . . . . . 20
*Préparation des sels de sodium* . . . . . 21

MÉTHODES DE MESURE . . . . . 23

*Détermination de la solubilité* . . . . . 23
*Détermination de la conductibilité* . . . . . 27

PRÉPARATION DES SOLUTIONS TITRÉES . . . . . 29

THERMOSTAT . . . . . 32

## DEUXIÈME PARTIE

## HOMOIONIE ET ISOMÉRIE

### CHAPITRE I

Pages

ÉTUDE DES VARIATIONS DE SOLUBILITÉ . . . . . 37

Isomères butyriques . . . . . 38
— toluiques . . . . . 41
— tartriques . . . . . 46
Conclusions générales . . . . . 57

### CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES . . . . . 58

Partie théorique . . . . . 59

*Définitions et notations* . . . . . 60
*Relations fondamentales* . . . . . 60
*Conductibilité d'un mélange d'électrolytes* . . . . . 63

Partie expérimentale . . . . . 67

*Systèmes homogènes* . . . . . 68

*Mélange de deux bons électrolytes* . . . . . 68
*Mélange d'un bon et d'un demi-électrolyte* . . . . . 74

*Systèmes hétérogènes* . . . . . 77

Conclusions générales . . . . . 82

### CHAPITRE III

APPLICATION

ÉTUDE DES PSEUDO-ACIDES . . . . . 83

Introduction . . . . . 83
Acétylcyanacétate d'éthyle . . . . . 87
Éthers isonitrosocyanacétiques . . . . . 90

*Systèmes hétérogènes* . . . . . 96
*Systèmes homogènes* . . . . . 100

Conclusions générales . . . . . 103

## TROISIÈME PARTIE

## ANOMALIE DES BONS ÉLECTROLYTES

### en solution diluée

Pages

Introduction . . . . . 105

Étude de la fonction d'Ostwald . . . . . 109

Causes d'erreurs affectant $\gamma$ . . . . . 112

*Comparaison des $\gamma$ cryoscopiques et électriques* . . . . . 112

*Étude de la méthode électrique* . . . . . 113

Calcul d'une constante avec les $\gamma$ expérimentaux modifiés. 118

Détermination de la constante d'un bon électrolyte . . . . 122

*Constante du cyanacétate de sodium par la méthode isoionique* . . . . . 122

*Constantes de* KCl, NaCl, *etc., par la méthode des moindres carrés* . . 137

Conclusions générales . . . . . 146

RÉSUMÉ . . . . . 148

Index bibliographique . . . . . 155

Planche hors texte . . . . . 161

# ABREVIATIONS

| | |
|---|---|
| Comptes rendus de l'Académie des Sciences | C. R. |
| Annales de Chimie et de Physique | Ann. Ch. et Ph. |
| Journal de Physique | J. de Ph. |
| Bulletin de la Société chimique | Bull. Soc. Ch. |
| Journal de Chimie physique | J. de Ch. Ph. |
| Revue générale des Sciences | R. G. des Sc. |
| Revue scientifique | R. scient. |
| Proceedings of the Royal Soc. of London | Proc. Royal Soc. |
| Journal of the chemical Society | J. of. Ch. Soc. |
| The journal of the american chem. Society | J. of Am. Ch. Soc. |
| American chemical Journal | Am. Ch. J. |
| Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin | Ak. Berlin. |
| Chemisches Zentralblatt | C. |
| Zeitschrift für physikalische Chemie | Z. Ph. Ch. |
| Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft | B. |
| Liebigs Annalen | Lieb. Ann. |
| Zeitschrift für Elektrochemie | Z. für Elektroch. |
| Zeitschrift für anorganische Chemie | Z. für anorg. Ch. |
| Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge | Sammlung. |

# CONTRIBUTION

A

# L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES

# EN SOLUTION DILUÉE

---

## INTRODUCTION

On sait que les composés *sodiques* et *argentiques*, obtenus à partir de certaines substances acides, donnent souvent, dans leurs réactions avec les iodures alcooliques, des produits de substitution différents. Cette particularité a conduit plusieurs auteurs à admettre pour les deux catégories de dérivés métalliques, des constitutions différentes.

On connaît, d'autre part, des substances (pseudo-acides) possédant un ensemble de propriétés spéciales qui leur ont fait attribuer à l'état d'*acide libre* une constitution autre que celle qu'elles ont à l'état de *sel de sodium*.

Ces deux observations nous ont amené à comparer entre eux les sels d'argent et de sodium dérivés d'un même pseudo-acide; c'est là l'origine de notre travail.

Il n'était pas possible de faire cette comparaison par la méthode optique différentielle que P.-Th. Muller a préconisée pour caractériser les pseudo-acides. Les sels organiques d'argent sont, en effet, très peu solubles en général et, de ce fait, ils ne peuvent donner que des solutions peu concentrées, pour lesquelles les déterminations au réfractomètre manquent de précision.

Par contre, il existe des méthodes qui ne comportent d'interprétation simple que lorsqu'on opère en solution *diluée*. Parmi ces méthodes, nous en avons adopté deux qui se contrôlent et se complètent : l'une est basée sur l'étude des *variations de solubilité* par action ionique, l'autre sur la détermination de la *conductibilité électrique des mélanges*.

Mais, avant d'aborder le cas, relativement complexe, des pseudo-acides, nous avons déterminé d'abord la valeur des méthodes d'investigation avec des substances aussi simples que possible. C'est ainsi que nous avons été conduit à apporter une *contribution à l'étude des équilibres en solution diluée*, en envisageant plus spécialement la solubilité et la conductibilité électrique.

L'ensemble de ces recherches forme la deuxième partie de notre travail, la première étant consacrée à l'étude des solutions diluées en général, à la préparation des matières premières et à l'examen des méthodes de mesure employées. Dans une troisième partie, nous avons étudié l'anomalie des bons électrolytes, dans le cas des solutions diluées, question fondamentale dans l'étude des équilibres en système dissous.

Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires de chimie physique de la Faculté des Sciences de Nancy.

Notre maître, M. P.-Th. Muller, dont la haute compétence s'est exercée tant dans l'élaboration des expériences que dans la discussion des résultats, nous a permis de mener à bonne fin ce travail. Sa grande bienveillance nous a rendu notre tâche particulièrement facile. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de nos sentiments de respectueuse et profonde gratitude.

Il nous faudrait aussi rendre hommage à tous nos maîtres de la Faculté des Sciences dont les savants conseils ne nous ont jamais fait défaut.

Nous remercions en particulier M. le professeur Minguin qui a eu l'obligeance de déterminer avec nous les constantes cristallographiques d'un nouvel isomère cyanonitrosé que nous avons préparé.

Qu'il nous soit permis d'exprimer également à M. Noelting,

directeur de l'École de Chimie de Mulhouse, avec notre respect, toute notre reconnaissance pour les nombreux instants qu'il a distraits de son temps précieux, chaque fois que l'occasion nous conduisait dans son laboratoire.

Nous n'oublierons pas non plus de remercier MM. Nicolas et Ferry, chefs de travaux à l'Institut chimique, dont nous avons pu apprécier, en plus d'une circonstance, l'aide si amicale.

Enfin, à tous ceux qui nous ont facilité notre travail, nous exprimons notre vive reconnaissance.

# PREMIÈRE PARTIE

# GÉNÉRALITÉS

## LES SOLUTIONS DILUÉES

### ANALOGIE DES GAZ ET DES SOLUTIONS

Dans l'étude des solutions, il convient d'attacher une importance particulière aux solutions *diluées*, en raison de la simplicité des lois qu'on peut énoncer dans ce cas.

D'ailleurs, cette simplicité est corrélative de la simplicité que présentent les lois des gaz peu comprimés.

Entre molécules gazeuses et molécules dissoutes, il existe en effet une analogie fondamentale, établie par Van't Hoff dès 1885 (1).

Un corps en solution diluée satisfait aux lois simples de Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro, comme un gaz peu comprimé, à condition qu'on fasse correspondre, à la pression ordinaire en système gazeux, la pression osmotique en système dissous.

Lorsque $n$ molécules-gramme, gazeuses ou dissoutes, occupent, à la température absolue T, un volume de V litres, sous une pression de P atmosphères, on a :

$$P\,V = n\,0{,}0821\,T,$$

(1) Voir, p. ex., Van't Hoff, *Z. Ph. Ch.*, 1887, 1, p. 481, ou *Sammlung*. 1900, 5, p. 1.

formule qui résume les trois lois, dans le cas des pressions gazeuses, comme dans celui des pressions osmotiques.

Van't Hoff (*loc. cit.*) a établi cette analogie *expérimentalement* en se basant surtout sur d'anciennes valeurs de la pression osmotique, obtenues par des mesures directes ou déduites de déterminations cryoscopiques; *théoriquement,* il a tiré la loi de Mariotte de la théorie cinétique; l'existence de la diffusion permet en effet d'appliquer cette théorie avec autant de raison aux solutions qu'aux gaz parfaits. Pour démontrer les lois de Gay-Lussac et d'Avogadro, l'auteur s'est basé sur la propriété des transformations isothermes et réversibles, transformations idéales que l'on peut néanmoins supposer réelles, grâce à l'existence des parois semi-perméables.

Cette analogie concernant les systèmes dilués se poursuit assez loin; car, de même que les gaz fortement comprimés, les solutions de grande pression osmotique cessent d'obéir aux lois simples.

Mais il ne faudrait pas pousser l'analogie jusqu'à vouloir trouver en elle seule l'explication des anomalies que présentent les solutions concentrées; ce serait méconnaître, en effet, les propriétés particulières des solutions, propriétés dues, en somme, à la présence même du solvant.

**Complications communes aux gaz et aux solutions concentrés.** — En système concentré, les molécules gazeuses ou dissoutes sont rapprochées les unes des autres; le volume moléculaire cesse d'être négligeable vis-à-vis du volume total et les actions mutuelles entre les molécules deviennent sensibles. Il en résulte des anomalies dont Van der Waals a pu tenir compte dans le cas des gaz, en ajoutant des termes correctifs au volume et à la pression; mais la relation obtenue n'a pu être étendue aux solutions (1).

**Complications particulières aux solutions.** — Parmi les nombreuses complications particulières aux solutions ou favorisées

(1) Ostwald a fait une tentative dans ce sens (*Z. Ph. Ch.,* 1888, 2, p 281).

par le solvant, la *dissociation électrolytique* est la plus importante. Elle constitue, en effet, la base même de l'étude des solutions, l'équilibre qui en résulte pouvant être envisagé comme l'équilibre élémentaire déterminant tout équilibre plus complexe.

Les autres complications interviennent comme des causes d'erreur dont il est difficile de tenir compte dans l'étude de la dissociation ou de ses conséquences immédiates. Aussi le but des chapitres suivants est-il de déterminer les conditions où l'on peut négliger, d'une part, les effets de l'*hydratation* et de la *viscosité*, ainsi que la formation de *sels doubles;* d'autre part, les causes d'erreur dues au changement de *nature du solvant*, à la *double décomposition* et à l'*hydrolyse*.

## HYDRATATION DES IONS — VISCOSITÉ

Dans la détermination du coefficient d'ionisation d'un électrolyte par la conductibilité, des complications peuvent résulter de la viscosité de la solution et de phénomènes tels que l'hydratation des ions.

La relation théorique donnant le coefficient d'ionisation est en effet :

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \frac{u_a + u_c}{v_a + v_c}$$ (Voir p. 63)

Mais les vitesses ioniques n'étant pas, jusqu'à présent, susceptibles d'une évaluation certaine, on applique en général la relation sous sa forme simplifiée

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

Il est donc essentiel de remarquer que cette relation n'est exacte que si le rapport des vitesses ioniques est égal à un.

Or, dans un champ électrique donné, les vitesses ioniques dépendent *a priori* de la masse des ions et de leur frottement contre

la solution. Elles dépendent donc de la viscosité de la solution ainsi que de l'hydratation qui intervient, d'une part, en alourdissant les ions, d'autre part, en modifiant les surfaces de frottement.

Nous allons montrer que, malgré l'hydratation et la viscosité, le rapport des vitesses est égal à un, en solution suffisamment diluée.

**Théorie des hydrates.** — La théorie des hydrates a été développée, ces derniers temps, surtout par Jones et ses collaborateurs, qui admettent la combinaison du solvant avec le corps dissous, celui-ci se trouvant à l'état de molécule neutre et plus souvent à l'état d'ion.

Un certain nombre d'anomalies qui se présentent pour les solutions s'expliquent par l'*hydratation* des ions et, en général, par la *solvatation*.

Ainsi, le fait que le coefficient de température de la conductibilité électrique augmente avec la dilution, peut s'expliquer par l'hydratation des ions; car l'hydratation est favorisée par la dilution et gênée par l'élévation de température. En fait, l'augmentation du coefficient de température est d'autant plus marquée que la substance a plus d'affinité pour l'eau.

On peut également expliquer par l'hydratation les dépressions cryoscopiques anormales observées par Raoult et plus récemment par Jones et Pearce. En effet, si l'on admet : 1° qu'il y a hydratation; 2° que l'eau fixée ne joue pas le rôle de solvant; la concentration réelle de la solution est supérieure à celle qui découle de la préparation, et l'abaissement observé du point de congélation doit être plus grand que l'abaissement calculé.

Donc, si l'existence des hydrates en solution n'est pas admise par tous, il faut reconnaître, d'après ce qui précède, que des raisons sérieuses militent en sa faveur. Une théorie complète des

---

Jones, *Z. Ph. Ch.*, 1910, 74, p. 325.
Jones, *J. de Ch. Ph.*, 1911, 9, p. 217.
Raoult, *Ann. Ch. et Ph.*, 1886, 8, p. 289.
Jones et Pearce, *Am. Ch. J.*, 1907, 38, p. 683

solutions doit en tenir compte. Cependant, on peut éviter cette complication en n'étudiant que des solutions diluées, car l'hydratation, bien que maximum dans ce cas, est en général sans effet.

Ainsi, l'anomalie cryoscopique a été observée par Jones entre $\frac{1}{2}$ et 100 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ Mais l'auteur n'a pas étudié de système plus dilué. Or, en solution très diluée, la quantité d'eau fixée devient négligeable vis-à-vis de la quantité d'eau totale; l'hydratation ne déterminera donc aucune incertitude sur la valeur de la concentration et il est vraisemblable que l'anomalie disparaitra dans ces conditions.

De même, l'hydratation est sans effet appréciable dans la mesure de l'ionisation par la conductibilité, si on opère en solution suffisamment diluée.

Aux grandes dilutions, en effet, l'hydratation atteint son maximum et prend ainsi une valeur constante, indépendante des dilutions ultérieures. L'hydratation n'affecte donc pas le rapport des vitesses ioniques qui seul intervient dans l'expression de $\gamma$. Il en résulte que ce rapport est égal à un car, dans ces conditions, la viscosité n'intervient pas non plus, comme nous allons le montrer.

**Viscosité.** — Entre la viscosité et la conductibilité électrique il y a un parallélisme certain.

Ainsi Arrhenius a montré que les sels en solutions normales forment sensiblement la même suite, qu'on les range suivant les viscosités croissantes ou les conductibilités décroissantes; Reyher a fait des observations analogues; Bousfield et Lowry ont trouvé le même coefficient de température pour les deux phénomènes; Euler a même signalé une relation entre la mobilité l

---

Arrhenius, *Z. Ph. Ch.*, 1887, 1, p. 295.
Reyher, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 757.
Bousfield et Lowry, *Proc. Royal Soc.*, 1902, 71, p. 48.
Euler, *Z. Ph. Ch.*, 1898, 25, p. 539.

des différents ions et la viscosité spécifique correspondante A, *rapportée à l'ion* (1).

$$l\ (A - 0{,}68) = C^{te}$$

Mais il ne semble pas y avoir de relation plus simple, sauf peut-être une *relation limite,* indiquée par Walden

$$\Lambda_\infty\ \eta_\infty = C$$

dans laquelle $\Lambda_\infty$ est la conductibilité équivalente limite, $\eta_\infty$ la viscosité du solvant pur et C une constante pour une même substance, considérée dans différents solvants.

La relation proposée par Ostwald.

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\ \eta$$

et celle que préconise Washburn

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\ (\eta)^m$$

où $m$ est une constante et $\eta$ la viscosité de la solution rapportée à celle de l'eau pure, ne peuvent être considérées que comme des formules approximatives.

Mais dans l'étude actuelle, à défaut de relation rigoureuse entre $\gamma$ et $\eta$, il nous suffit de connaître dans quelles conditions les *variations* de viscosité deviennent négligeables. Si, dans une région de dilution donnée, la viscosité est égale à celle de l'eau pure, elle est constante et n'intervient pas dans la mesure de $\gamma$.

Les auteurs qui ont étudié la viscosité ont opéré en général à des dilutions comprises entre 1 et 30 l.; dans cette région, la viscosité de la solution s'écarte suffisamment de celle de l'eau pure. Nous n'avons pas connaissance de déterminations relatives

---

(1) En solution aqueuse cependant, les ions H et OH ne suivent pas la loi.
Walden, *Réf.*, C., 1913, II, p. 331.
Ostwald, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 281.
Washburn, *J. of Am. Ch. Soc.*, 1911, 33, p. 1470.

à des solutions plus diluées ; pour avoir une idée de ce qu'elles donneraient dans la région que nous avons étudiée et qui s'étend de 100 à 1000 l., nous procéderons comme Öholm, par extrapolation à l'aide de la formule d'Arrhenius (*loc. cit.*, p. 287) :

$$\eta_v = A^{\frac{1}{V}}$$

dans laquelle A représente la viscosité spécifique, c'est-à-dire la viscosité d'une solution normale (V = 1).

A l'aide de cette relation et des viscosités $\eta_1 = A$ déterminées par Abegg et par Reyher, nous calculons pour $\eta_{100}$ et $\eta_{1000}$ les valeurs suivantes :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pour | NaCl | (1) $\eta_1 =$ | 1,078 1 | d'où $\eta_{100} =$ | 1,000 7 | $\eta_{1000} =$ 1,000 1 |
| » | HCl | (2) » | 1,067 1 | » | 1,000 6 | 1,000 1 |
| » | $CH_3CO_2H$ | (2) » | 1,113 1 | » | 1,001 1 | 1,000 1 |
| » | $CH_3CO_2Na$ | (1) » | 1,394 7 | » | 1,033 3 | 1,000 3 |

Ces nombres indiquent que les composés minéraux simples ainsi que les acides organiques simples donnent, entre V = 100 et V = 1 000, des viscosités sensiblement constantes, qui diffèrent de celle de l'eau de moins de $\frac{1}{1000}$.

Au contraire, les sels d'acides organiques (et les composés minéraux complexes) donnent des viscosités un peu plus grandes et qui varient davantage.

*Conclusion.* — La relation simplifiée $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ donnant le coefficient d'ionisation en fonction des conductibilités équivalentes n'est qu'une relation limite. Elle fournit des valeurs de $\gamma$ qui peuvent être affectées non seulement par les erreurs de mesure commises sur $\Lambda$ et sur $\Lambda_\infty$, mais encore par les causes d'incertitude inhérentes à la relation elle-même. Ces causes d'incertitude sont très petites, il est vrai, aux hautes dilutions, mais

---

Öholm, *Z. Ph. Ch.*, 1905, 50, p. 342.

(1) Abegg, *Z. Ph. Ch.*, 1893, 11, p. 251 et 252.

(2) Reyher, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 749.

elles n'en existent pas moins et elles peuvent avoir une influence considérable dans des problèmes particuliers, comme celui de l'anomalie des bons électrolytes, où il est nécessaire d'atteindre une précision très grande.

## SELS DOUBLES — NATURE DU SOLVANT

Dans ce qui précède, nous avons étudié les causes d'erreur pouvant affecter la mesure du coefficient d'ionisation; dans la suite, nous envisagerons les complications pouvant troubler une des conséquences les plus importantes de la dissociation électrolytique.

On sait que sous l'influence d'un *homoionique* (1), la solubilité d'une substance doit diminuer; or, dans un grand nombre de cas elle augmente.

Ainsi, Engel a observé que la solubilité de certains chlorures qui baisse normalement au début, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, augmente au contraire si la quantité d'acide ajoutée devient assez grande.

Cette anomalie se produisant avec les sels susceptibles de former des chlorhydrates de chlorures cristallisés, Engel admet qu'à une première action d'ordre physique se superpose une deuxième action d'ordre chimique, qui détermine d'abord une perturbation du premier phénomène et devient prépondérante en solution concentrée. L'augmentation de solubilité résulterait de la formation de chlorhydrates de chlorures plus solubles que les sels simples.

Kendall a fait des observations du même genre. Il a constaté que la solubilité d'un acide peu soluble diminue normalement en présence d'un autre acide. Mais, si la concentration de l'acide

---

(1) Nous appelons homoioniques deux substances ayant en solution un ion commun.

Engel, *Ann. Ch. et Ph.*, 1888, 13, p. 132 et 370; 1889, 17, p. 338.

Kendall, *Proc. Royal Soc.*, 1911, 85, p. 200.

ajouté devient assez grande, la solubilité de l'acide étudié peut augmenter. L'auteur pense que cette perturbation résulte ici, non pas de la formation d'un composé double, mais de la plus grande solubilité de l'acide étudié dans l'acide ajouté, c'est-à-dire en somme, du changement de la nature du solvant (*solvent's effect*).

Ainsi, le phénomène ionique normal, qui détermine la diminution de solubilité, peut être affecté par la formation de composés doubles et par le changement de nature du solvant sous l'influence des corps dissous.

Mais, si nous examinons les conditions dans lesquelles ont opéré Engel, Kendall (de même von Ende et Herz), nous constatons que la diminution de solubilité par action homoionique s'observe toujours quand les solutions sont suffisamment diluées. L'anomalie se présente seulement en solution plus concentrée, contenant au moins 1 $\frac{\text{éq. gr}}{\text{l}}$. Les solutions que nous avons étudiées ne renferment que $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{1000}\ \frac{\text{éq. gr}}{\text{l}}$; elles sont donc bien loin des dilutions où peuvent se présenter les complications mentionnées.

## DOUBLE DÉCOMPOSITION — HYDROLYSE

Les équilibres ioniques peuvent être influencés, en outre, par des doubles décompositions se produisant soit entre les différentes molécules dissoutes, soit entre le solvant et le corps dissous (hydrolyse).

**Double décomposition.** — La double décomposition entre plusieurs électrolytes doit être considérée comme un phénomène tout à fait général, dont l'importance seule peut varier (1).

---

Von Ende, *Z. für anorg. Ch.*, 1901, 26, p. 129.

Herz, *Z. für anorg. Ch.*, 1910, 65, p. 341; 66, p. 93 et 358; 67, p. 365.

(1) Remarquons cependant qu'entre deux électrolytes homoioniques il ne peut se produire de double décomposition.

Dans une solution aqueuse contenant un mélange de NaCl et de $KNO_3$ partiellement ionisés,

$$\begin{array}{rcl} NaCl & \rightleftarrows & [Na^{\bullet}] + [Cl'] \\ KNO_3 & \rightleftarrows & [NO_3'] + [K^{\bullet}] \end{array}$$

les ions Na et $NO_3$ et les ions K et Cl sont en présence. Or, dans une solution, les sels n'étant pas complètement ionisés, leurs ions ne peuvent coexister sans qu'un certain nombre d'entre eux s'unissent.

Donc les ions Na et $NO_3$ se combinent en partie, de même les ions K et Cl et la solution contient finalement, outre les deux molécules primitives NaCl et $KNO_3$, les molécules nouvelles KCl et $NaNO_3$; toutes les molécules susceptibles d'exister se sont formées.

L'ionisation n'étant jamais totale, il n'est pas possible d'éviter complètement la double décomposition; mais on peut diminuer son importance par un choix judicieux des substances. En effet, tandis que dans un mélange d'acide nitrique et d'acétate de sodium la double décomposition est presque intégrale, dans un mélange d'acide acétique et de nitrate de sodium, elle est négligeable. Elle est également très faible dans un mélange de sels en solution diluée, les sels étant en général fortement ionisés aux grandes dilutions.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue qu'une double décomposition que le jeu seul des affinités rendrait inappréciable, peut acquérir une importance plus grande, si l'un des produits de la réaction est insoluble. Ce produit, en précipitant, se soustrait à l'équilibre et favorise la double décomposition (loi de Berthollet). Aussi, dans nos recherches sur la solubilité d'un sel en présence d'un autre sel, avons-nous choisi dans tous les cas le moins soluble des deux sels comme phase solide.

**Hydrolyse.** — L'étude d'une solution saline suppose avant tout l'existence réelle du sel dissous. L'hydrolyse qui scinde les sels en acide et base serait donc un inconvénient primordial.

En appelant $K_a$ et $K_b$ les constantes d'affinité de l'acide et de la base, $e$ la constante de l'eau et V la dilution, le degré d'hydrolyse $x$ est donné pour un *sel d'acide faible et de base forte* par la relation

$$\frac{x^2}{1-x} = e\,\frac{V}{K_a}$$

et pour un *sel d'acide et de base faibles* par

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{e}{K_a\,K_b}}$$

A l'aide de ces relations, nous avons calculé le pour cent de sel hydrolysé $100\,x$, dans le cas du butyrate de sodium, du butyrate d'argent et de l'acétate d'ammonium (à 25°). En prenant pour les constantes les valeurs suivantes :

| | |
|---|---|
| Acide acétique | $K = 1{,}8.10^{-5}$ |
| Acide butyrique | $= 1{,}5.10^{-5}$ |
| Hydrate argentique | $= 1{,}1.10^{-4}$ |
| Hydrate d'ammonium | $= 2{,}3.10^{-5}$ |
| Eau | $= 1{,}2.10^{-14}$ |

nous avons obtenu pour

| | | |
|---|---|---|
| le butyrate de sodium | V = 10 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ | $100\,x = 0{,}01$ |
| | V = 1 000 » | » $= 0{,}1$ |
| » butyrate d'argent | V quelconque | » $= 0{,}3$ |
| » acétate d'ammonium | V quelconque | » $= 0{,}5$ |

Ces nombres indiquent que l'hydrolyse du butyrate de sodium augmente avec la dilution, mais à la dilution de 1 000 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ que nous ne dépassons pas, le sel n'est pas sensiblement dissocié.

La dilution n'intervient pas dans le cas du butyrate d'argent qui dérive d'un acide et d'une base faibles; mais la valeur de l'hydrolyse est assez grande pour ce sel.

Cependant nous pourrons la négliger en général, car les sels étudiés dérivent de constituants plus forts que ceux du butyrate

d'argent. Nous nous rappellerons seulement que, pour les sels se rapprochant du précédent par la force de l'acide et de la base, l'hydrolyse peut déterminer des perturbations sensibles.

Enfin, nous remarquerons que l'acétate d'ammonium dont nous aurons l'occasion de parler, présente une hydrolyse relativement forte, atteignant 0,5 %.

## DÉFINITION DES LIMITES DE NOS SOLUTIONS DILUÉES

**Limite inférieure.** — Afin d'éviter en système dissous les complications analogues à celles des gaz comprimés (p. 6), nous avons considéré des solutions ayant des pressions osmotiques inférieures aux pressions des gaz dans les conditions normales.

Ces conditions correspondent à des concentrations moléculaires de 1 molécule-gramme dans 22,4 litres, c'est-à-dire à des dilutions de $22{,}4 \frac{1}{\text{mol. gr}}$.

Pour tenir compte de la dissociation électrolytique, qui peut doubler la pression osmotique, nous avons considéré la dilution de $44{,}8 \frac{1}{\text{mol. gr}}$ comme la limite inférieure que nous ne dépasserons pas, et pratiquement nous nous sommes éloigné de cette limite le plus possible, pour n'étudier en général que des solutions de dilution supérieure à environ $100 \frac{1}{\text{mol. gr}}$.

Ainsi on évite non seulement les complications communes aux systèmes gazeux et dissous, mais encore celles qui sont particulières aux solutions; cela résulte des considérations précédentes sur l'hydratation, la viscosité, la présence de sels doubles et la nature du solvant.

**Limite supérieure.** — Bien que la théorie nous conduise à étu

dier des solutions de très grande dilution, il n'est pas possible, pour des raisons d'ordre technique, de pousser la dilution au delà d'une certaine limite.

Pour concilier le mieux possible les conditions théoriques et expérimentales, nous déterminerons donc les limites supérieures que nous imposent les méthodes de solubilité et de conductibilité utilisées.

*Solubilité.* — La solubilité des sels d'argent étudiés a été déterminée par titrage des solutions saturées par la méthode volumétrique de CHARPENTIER-VOLHARD, qui donne des virages nets en solution suffisamment concentrée. Avant de titrer, nous avons donc concentré les solutions préalablement acidulées par $NO_3H$.

Mais, si les sels sont trop peu solubles, la quantité d'eau à évaporer est considérable, l'action des impuretés homoioniques (1) sur la solubilité étudiée devient sensible et l'importance relative des matières colloïdales en suspension augmente.

Malgré ces causes d'erreur, nous avons pu obtenir des résultats concordant à environ 2 %, pour des solubilités correspondant à des dilutions de $1\,000 \frac{1}{\text{éq. gr}}$. Nous n'avons pas dépassé cette limite. D'ailleurs, la solubilité des sels étudiés est très faible; elle est à peine 100 fois plus grande que celle du chlorure d'argent qui passe pour insoluble.

*Conductibilité électrique.* — Pour déterminer la conductibilité d'un électrolyte, on emploie en général la méthode classique de KOHLRAUSCH. Nous l'avons adoptée dans notre travail, bien qu'elle ne présente pas, à notre avis, toutes les garanties désirables, surtout en solution diluée. Aux incertitudes inhérentes à la méthode même s'ajoutent, dans ces conditions, des causes d'er-

(1) Lorsqu'on prépare un sel par double décomposition, p. ex., Ag Cl en mélangeant $Ag\,NO_3$ et Na Cl, l'un ou l'autre des produits initiaux restant comme impureté dans le produit final, possède nécessairement un ion commun avec Ag Cl.

reur imputables, d'une façon générale, à l'importance que prend la conductibilité du solvant.

Nous rappellerons, en effet (1), que la conductivité de l'eau pure (2) est de l'ordre de $1.10^{-6}$, celle d'une solution de KCl à la dilution $V = 1\,000 \frac{l}{\text{éq. gr}}$ étant égale à $129.10^{-6} \frac{1}{\text{ohm cm}}$. La conductivité propre de l'eau est donc environ le centième de celle d'un bon électrolyte $V = 1\,000$. Le rapport est trop grand, surtout si l'on considère que la détermination de la conductivité de l'eau pure est difficile, par ce fait que la capacité et la self-induction entraînent des erreurs d'autant plus grandes que la résistance, mesurée au courant alternatif, est plus grande.

De plus, le contact avec l'air et avec les parois des récipients suffit pour altérer la pureté de l'eau; donc, en admettant qu'on ait pu déterminer la conductibilité exactement, sa valeur change au cours même des opérations (3). Enfin, si l'on remarque que la nature de l'impureté est le plus souvent indéterminée, on conçoit combien une correction qui tiendrait compte de la conductibilité propre de l'eau devient incertaine, le sens même de la correction étant en général indéterminé (4).

Dans la plupart des cas, nous n'avons pas tenu compte de la conductivité de l'eau, mais nous nous sommes astreint à pré-

---

(1) Drucker, Tarle et Gomez, *Z. für Elektroch.*, 1913, 19, p. 11.

(2) Il s'agit d'une eau pure au point de vue des matières salines. Voir Abraham et Sacerdote, *Recueil de constantes*, 1913, p. 594.

(3) Nous ferons remarquer cependant que Hartley et Barrett (*J. of. Ch. Soc.*, 1913, 103, p. 786) ont donné récemment des indications précises permettant de réduire ces causes d'erreur; Bourdillon (*Ibid.*, p. 791) a indiqué la préparation d'une eau particulièrement pure; enfin, M. Girardet (communication orale, juillet 1913) achève un travail sur les conductibilités, qui, grâce à une technique spéciale, ont pu être déterminées exactement jusqu'à des dilutions de plusieurs milliers de litres.

Ainsi, si la *méthode ordinaire* ne permet pas de faire des mesures précises à des dilutions supérieures à 1 000, il semble possible, cependant, par des modifications judicieuses de la méthode classique ou par une technique nouvelle, de reculer la limite bien au delà.

(4) Bouty, *Ann. Ch. et Ph.*, 1888, 14, p. 71.

parer l'eau aussi pure que possible (1) et à étudier les solutions immédiatement après leur préparation. Enfin, pour réduire la valeur relative de l'erreur ainsi commise, nous n'avons pas mesuré de solutions de dilution supérieure à 1 000 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$.

## CONCLUSIONS

L'étude des équilibres en solution comporte, avant tout, l'étude de la dissociation électrolytique et celle de ses conséquences immédiates.

Mais ces équilibres simples peuvent être troublés par un grand nombre de phénomènes.

Les uns, tels que l'hydrolyse et la double décomposition, peuvent être évités par un choix judicieux des substances.

Les autres, comprenant les complications communes aux systèmes gazeux et dissous, et les complications particulières aux solutions, interviennent d'autant moins que les solutions sont plus diluées.

Cependant, on ne peut augmenter indéfiniment la dilution sans accroître en même temps les difficultés expérimentales.

Pour concilier le mieux possible les exigences de la théorie et de la pratique, nous avons borné notre étude à celle des solutions de dilution comprise entre 100 et 1 000 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ (2).

A ces hautes dilutions, la pureté des substances acquiert une importance considérable; aussi avons-nous apporté un soin particulier à la préparation et à la purification des matières premières.

---

(1) Nous avons préparé l'eau suivant le procédé indiqué par P.-Th. Muller et E. Bauer. Voir *Recueil de constantes*, 1913, p. 594.

(2) Dans un seul cas et pour des raisons particulières, nous avons étudié des solutions plus concentrées (Voir *Butyrates*).

# MATIÈRES PREMIÈRES ET MÉTHODES DE MESURE

## PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

**Préparation des sels d'argent purs.** — Les sels d'argent étudiés ont tous été obtenus en précipitant une solution aqueuse de nitrate d'argent par une solution de sel de sodium.

*Solutions des sels de sodium.* — Les solutions de butyrate de sodium, de tartrate droit et de racémate ont été préparées à partir des sels eux-mêmes fournis par KAHLBAUM.

Les autres sels, comprenant les toluylates, le tartrate gauche et le mésotartrate de sodium, ainsi que les dérivés sodiques des éthers acétylcyanacétique et isonitrosocyanacétiques, ont été obtenus par neutralisation d'une solution aqueuse contenant un poids connu d'acide, par une solution titrée de carbonate de sodium (à la concentration d'environ 0,1 mol. gr par litre.

Dans la préparation des dérivés cyanacétiques, nous avons eu soin d'opérer non seulement en solution diluée, mais encore d'ajouter le carbonate par petites portions, en agitant et en refroidissant, pour éviter la saponification de la fonction éther.

Après neutralisation les solutions ont toutes été additionnées d'un petit excès d'acide.

*Précipitation des sels d'argent.* — Au moment de la précipitation, les solutions ont été filtrées. Puis elles ont été diluées

le plus possible pour diminuer les risques d'occlusion d'eaux mères. Pour la même raison, les solutions ont été mélangées lentement et les sels obtenus essorés immédiatement.

*Lavage des sels d'argent.* — Pour purifier les sels d'argent, on a opéré à froid (1) de la façon suivante :

Après la précipitation, on a essoré les sels jusqu'à ce qu'ils présentent une dessiccation suffisante qui permette de les détacher facilement de l'essoreuse. Puis on a enlevé le filtre avec précaution (pour ne pas souiller le sel de fragments de papier difficiles à éliminer par la suite) et on a délayé la substance dans un cristallisoir avec un peu d'eau. Ensuite, on a laissé reposer le liquide, afin que les portions lourdes puissent se séparer des portions légères qui restent en suspension. On a décanté alors le liquide et on a continué le traitement en délayant à nouveau le résidu dans une petite quantité d'eau,jus qu'à ce que, par décantations successives, toute la substance se trouve réunie dans un même flacon. On a laissé en contact pendant quelque temps le sel et les eaux de lavage, puis on a essoré à nouveau et on a recommencé toute la série des opérations.

Ces manipulations ont été répétées cinq fois en général et elles ont été effectuées de préférence le soir, les sels d'argent humides étant en effet très altérables à la lumière.

*Dosage de l'argent.* — Après dessiccation de la substance dans le vide sulfurique, à l'abri de la lumière, l'argent a été dosé, le plus souvent par calcination du sel dans un creuset de porcelaine et pesée du résidu métallique, moins souvent par transformation en chlorure d'argent ou par titrage au sulfocyanure.

**Préparation des sels de sodium purs.** — Pour les mesures de conductibilité, la plupart des auteurs (Ostwald, Schaller,

(1) Seul le butyrate d'argent a été recristallisé à chaud.
Ostwald, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 845.
Schaller, *Z. Ph. Ch.*, 1898, 25, p. 512.

P.-Th. Muller...) préparent les sels de sodium en solution, en neutralisant par la soude une quantité déterminée d'acide. Nous avons préféré isoler le sel de sodium à l'état solide, afin de pouvoir préparer les solutions titrées par pesée directe. De cette façon on peut également vérifier la pureté des produits. De plus, on évite le petit excès de soude nécessaire au virage, excès qui affecterait la conductibilité du sel neutre, à cause de la grande mobilité de l'ion OH dans l'eau.

Kahlbaum nous a fourni le *butyrate de sodium* anhydre, le *tartrate droit* cristalisé avec 2 $H_2O$ et le *racémate* anhydre.

Nous avons préparé le *tartrate gauche* cristallisé avec 2 $H_2O$ en neutralisant une solution aqueuse de l'acide, par une solution de carbonate de sodium et précipitant par l'alcool.

Les autres sels de sodium ont été obtenus à l'état anhydre, à partir de l'acide qu'on neutralise par une solution d'alcoolate de sodium.

Celle-ci a été préparée en dissolvant 2 grammes de sodium dans 400 centimètres cubes d'alcool absolu et filtrant rapidement sur filtre plissé. Cette opération a été effectuée dans une armoire à acide sulfurique.

Pour effectuer une neutralisation, on a laissé couler lentement la solution d'alcoolate dans la solution alcoolique de l'acide et on s'est arrêté au virage rouge de la phtaléine. Puis on a fait disparaître la coloration par un petit excès d'acide. En général, le sel est resté en solution. Pour l'isoler à l'état solide, on a filtré la solution et on l'a évaporée à sec dans le vide sulfurique, à la température ordinaire.

Le sel obtenu a été pulvérisé, puis lavé à l'éther absolu qui dissout l'excès d'acide employé.

Nous avons préparé ainsi les *toluylates* et le *cyanacétate de sodium,* ainsi que les dérivés sodiques des éthers *acétylcyanacétique* et *isonitrosocyanacétiques.*

*Dosage du sodium.* — En calcinant les substances dans un creuset de porcelaine avec quelques gouttes d'acide sulfurique et reprenant le résidu par une nouvelle goutte d'acide, on obtient

un poids déterminé de sulfate de sodium, d'où l'on déduit la teneur en sodium du sel analysé.

Les détails particuliers à la préparation de chaque corps, ainsi que les résultats d'analyse, seront indiqués ultérieurement.

Dans les chapitres suivants, nous donnerons quelques indications sur les méthodes de mesure employées, sur la préparation des solutions titrées, et nous terminerons par la description d'un grand thermostat indispensable aux études que nous nous proposons de faire.

## DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ

Pour déterminer la solubilité d'une substance dans l'eau à 25°, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons introduit l'eau pure (1) et un excès de substance (2) dans un flacon qui a été bouché avec soin, et, pour obtenir la saturation, nous avons agité le tout pendant un temps suffisant dans un thermostat réglé à 25°. La saturation obtenue, nous avons fait les prélèvements à l'aide d'un dispositif approprié et nous avons déterminé la concentration de la solution, le plus souvent par voie volumétrique.

*Flacons de saturation.* — Les sels étudiés étant en général des sels d'argent, nous avons effectué la saturation dans des flacons en verre jaune ou en verre blanc, en prenant la précaution d'entourer ces derniers de papier d'étain.

La grandeur des flacons a été choisie de façon à permettre de

---

(1) Dans ces expériences, nous avons employé de l'eau ayant une conductivité de $1.10^{-6}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ au plus.

(2) Nous avons évité d'effectuer la saturation en présence d'un trop grand excès de substance, pour réduire l'influence des impuretés solubles.

faire deux prélèvements donnant chacun, au titrage du sel d'argent par le sulfocyanure, une vingtaine de centimètres cubes de solution titrée (le titre de cette solution étant d'environ 0,05 éq. gr par litre).

*Fermeture des flacons.* — Pour fermer les flacons, nous nous sommes servi uniquement de bouchons de liège paraffinés; les bouchons de caoutchouc risquent, en effet, d'altérer les sels d'argent et les bouchons rodés à l'émeri, tels qu'on les trouve dans le commerce, ferment rarement assez bien.

Avant de boucher définitivement, nous avons eu soin de chauffer le flacon et son contenu à la température du bain, pour éviter que le bouchon ne saute ou ne se desserre pendant l'agitation. En outre, nous avons pris la précaution de recouvrir le goulot du flacon d'une feuille de caoutchouc que nous avons ligaturée au col sur une grande longueur. Avec des flacons à goulots étroits et rodés, la fermeture ainsi obtenue présente toute garantie.

*Saturation.* — Après nous être assuré du fonctionnement régulier du thermostat pendant au moins une heure, nous avons fixé les flacons à l'axe de rotation et nous avons commencé l'agitation le soir. Nous l'avons arrêtée le lendemain à la même heure (1) après avoir surveillé avec soin la marche de l'instrument pendant toute la journée; de cette façon, les irrégularités possibles de la nuit sont sans effet.

**Prélèvement des solutions saturées.** — Les prélèvements ont été effectués à l'aide du dispositif représenté par la figure.

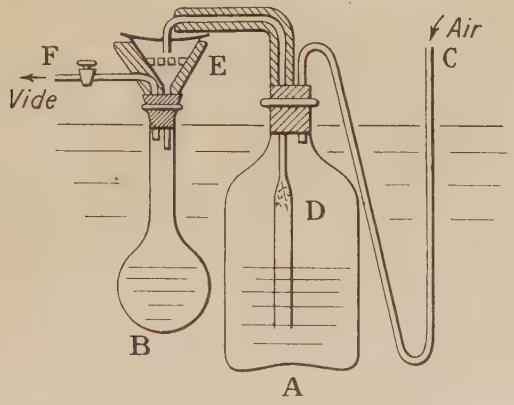
Pour faire passer la solution du flacon de saturation A dans le ballon de prélèvement B, on insuffle de l'air par C; le liquide est refoulé à travers un filtre de coton de verre D et arrive sur

(1) Nous estimons qu'au bout de vingt-quatre heures d'agitation la saturation est atteinte, car la conductibilité de la solution déterminée dans un appareil à électrodes de Böttger, après une nuit d'agitation, reste constante pendant toute la journée qui suit.

un deuxième filtre en papier E, à travers lequel il passe rapidement, grâce à une aspiration produite en F.

*Dans la pratique,* il est indispensable de prendre plusieurs précautions de détail.

On réduit au minimum les portions du dispositif qu'on ne peut faire plonger dans l'eau du thermostat et on les entoure d'un calorifuge de liège, quand la température ambiante est sensiblement différente de celle du bain.




Avant d'être insufflé, l'air traverse des flacons laveurs vides, servant de chambres à poussières et prend la température du thermostat en passant par le tube C. Une pince à vis placée sur le tube d'amenée permet de régler la pression.

Pour obtenir des prises d'essai limpides, il suffit, dans certains cas, de filtrer sur le coton de verre placé en D. Mais cette filtration n'est efficace que si l'on a soin de donner au coton un tassement convenable.

Dans d'autres cas, au contraire, on est obligé d'adjoindre au premier filtre D un deuxième filtre E formé d'une double épaisseur de papier. On prépare ce filtre en plaçant l'entonnoir qui doit le recevoir sur un flacon auxiliaire et en faisant le vide, on applique soigneusement une première, puis une deuxième rondelle de papier imbibé de quelques gouttes de solution.

*Pratique des prélèvements.* — L'agitation terminée, on fixe solidement le flacon (pour qu'au moment des prélèvements il ne soit pas renversé par la poussée de l'eau); on met le siphon en place après l'avoir réchauffé à 25° et on prépare le deuxième filtre comme nous l'avons indiqué. On laisse déposer la solution, puis on procède aux prélèvements en ayant soin de rejeter les premières portions qui sont souvent troubles.

Les prises d'essai sont pesées lorsque le volume prélevé ne dépasse pas 250 centimètres cubes; elles sont recueillies dans des ballons jaugés lorsque la quantité de liquide prélevée est plus grande.

Le dispositif de l'appareil ne permettant pas d'ajuster directement, on dépasse le trait de jauge, puis on ajuste exactement à l'aide d'une pipette.

Les volumes sont mesurés à 25° dans des ballons jaugés et contrôlés à 15°. Il n'y a pas lieu de faire de correction de température car en appelant $v$ le volume du ballon, entre 15° et 25° l'augmentation de volume est de

$$v \times 0{,}000\,024 \times 10 = v \times 0{,}000\,24$$

Elle est négligeable.

*Détermination de la concentration des solutions saturées.* — Nous avons déterminé la concentration des solutions saturées de sel d'argent, d'abord par dosage pondéral, puis nous avons utilisé uniquement la méthode volumétrique de Charpentier-Volhard (sulfocyanure de potassium et sulfate ferrique). La méthode volumétrique est suffisante, en effet, pour la précision de l'ensemble des opérations. Nous nous sommes servi d'une solution de sulfocyanure à environ $\frac{1}{20}\,\frac{\text{éq. gr}}{1}$, dont le titre exact a été déterminé à l'aide d'une solution de nitrate d'argent que nous avons dosé à l'état de chlorure d'argent et aussi par électrolyse.

Les solutions diluées donnant des virages peu nets, nous les avons concentrées avant le titrage. Pour cela, nous les avons

acidulées par quelques gouttes d'acide nitrique, puis nous les avons chauffées sur du carton d'amiante, en évitant l'ébullition et en prenant la précaution de rincer fréquemment les parois du vase pendant l'évaporation.

## DÉTERMINATION DE LA CONDUCTIBILITÉ D'UN ÉLECTROLYTE

La conductibilité a été déterminée par la méthode classique de Kohlrausch, au courant alternatif et au téléphone (1).

Nous ne décrirons pas cette méthode qui est bien connue; nous indiquerons seulement quelques particularités du mode opératoire que nous avons suivi.

Pour mesurer la résistance d'un électrolyte contenu dans un vase à électrodes, on intercale celui-ci dans une des branches d'un pont de Wheatstone et on détermine le minimum de son en débouchant, dans l'autre branche, successivement trois résistances différentes. On a soin de choisir ces résistances de telle façon que le minimum de son se trouve vers le milieu du pont. Dans ces conditions en effet, la sensibilité de la méthode est maximum. Entre chaque lecture, on vérifie la température et on fait fonctionner l'agitateur du thermostat où plonge le vase à électrodes. En général, on répète ces mesures en remplissant le vase à trois reprises différentes avec la solution étudiée.

Pour déterminer le minimum de son, nous cherchons deux divisions de la règle, aussi voisines que possible, l'une certainement trop forte, l'autre trop faible, et nous prenons la moyenne. Pour déterminer si une division est trop forte ou trop faible, nous déplaçons le curseur d'une même longueur à gauche et à droite de la division essayée.

*Les vases à électrodes*, dont nous nous sommes servi, étaient

(1) Voir, p. ex., Kohlrausch et Holborn, *Leitvermögen*, 1898, et Ostwald-Luther, *Physiko-Chemische Messungen*, 1910, p. 460.

l'un du modèle de KOHLRAUSCH, à électrodes verticales et platinées, l'autre du modèle de BÖTTGER (1), à électrodes polies. Ce dernier nous a rendu plus particulièrement des services dans l'étude des solutions saturées; il possède, en effet, un rodage assurant une fermeture parfaite et des électrodes fixées assez solidement pour qu'on puisse faire les saturations dans l'appareil lui-même.

Les vases à électrodes ont été étalonnés à 25° à l'aide de solutions de K Cl, V = 50 ou V = 100.

Le sel, employé à la préparation de ces solutions, est un produit qui a été recristallisé trois fois dans l'eau chaude, puis séché à l'étuve vers 100°. Avant de peser le sel, on a soin de le chauffer dans une capsule de platine, en remuant vivement pour éviter que le sel ne s'agglomère.

Les solutions titrées ont été obtenues suivant le mode opératoire décrit ultérieurement (2), en dissolvant 74,56 gr. (3) de K Cl pesés dans l'air à V litres mesurés à 15°, dans des ballons jaugés à 15°. On obtient ainsi une solution contenant dans V litres et à 18° un poids de substance égal à :

$$74{,}56\left(1+\frac{2}{10\,000}\right)=74{,}58\ \text{gr.}$$

Les solutions de conductivité connue qu'indiquent OSTWALD et LUTHER (*loc. cit.*, p. 473) contiennent dans V litres et à 18° un poids de K Cl égal à : 74,60 gr.

Ainsi, nos solutions présentent avec celles que mentionnent OSTWALD et LUTHER des différences négligeables. Nous avons donc adopté les mêmes conductivités que celles qu'indiquent ces auteurs (*loc. cit.*, p. 474).

$$V=50\ \frac{\text{l.}}{\text{mol. gr.}} \qquad \varkappa = 0{,}002768\ \frac{1}{\text{ohm cm}}$$
$$V=100\ \text{»} \qquad \varkappa = 0{,}001412\ \text{»}$$

(1) BÖTTGER, *Z. Ph. Ch.*, 1903, 46, p. 531.
(2) Voir préparation des solutions titrées p. 29.
(3) Poids moléculaire de K Cl d'après KÜSTER, 1910.

Pour les raisons données p. 18, nous n'avons pas tenu compte, dans nos recherches en général, de la conductivité propre de l'eau; nous n'en avons donc pas non plus tenu compte dans l'étalonnage des vases à électrodes.

Mais nous avons employé de l'eau aussi pure que possible, préparée suivant le procédé décrit par P.-Th. Muller et Ed. Bauer. Dans tous les cas, la conductivité de l'eau obtenue était inférieure à $1.10^{-6}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$.

## PRÉPARATION DES SOLUTIONS TITRÉES

Pour déterminer les constantes des vases à électrodes, nous nous sommes servi des solutions de Kohlrausch de titre connu à 18°. Mais, pour toutes nos expériences qui ont été faites à 25°, nous avons besoin de solutions de titre connu à 25°.

Pour préparer un litre de solution contenant $\frac{1}{n}$ M gr de substance, par litre de solution à $t$ degrés, il faut dissoudre $\frac{1}{n}$ M gr de substance, pesés dans le *vide* à un litre mesuré à $t$ degrés (M étant le poids moléculaire de la substance).

Pratiquement, nous avons préparé nos solutions en dissolvant $\frac{1}{n}$ M gr de substance, pesés dans l'*air* à un litre mesuré à 15°, dans des ballons jaugés et contrôlés à 15°.

Les erreurs commises par suite de la poussée de l'air et parce que les ballons sont jaugés à 15°, sont de sens contraire et se compensent pratiquement.

Pour nous en rendre compte, nous étudierons brièvement les deux causes d'erreur.

---

P.-Th. Muller et Ed. Bauer, *J. de Ch. Ph.*, 1904, 2, p. 479 (Réf. Abraham et Sacerdote, *Recueil de constantes*, 1913, p. 594.

1° *Influence de la poussée de l'air :* On a *en toute rigueur* (1) :

$$mg - \frac{m}{d} a g = m'g - \frac{m'}{\delta} a g$$

$$m\left(1 - \frac{a}{d}\right) = m'\left(1 - \frac{a}{\delta}\right)$$

$$m = m' \frac{1 - \frac{a}{\delta}}{1 - \frac{a}{d}}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fraction par $1 + \frac{a}{d}$ et en *négligeant* les termes en $a^2$ il vient :

$$m = m'\left(1 - \frac{a}{\delta} + \frac{a}{d}\right)$$

En faisant dans cette relation :

$$\frac{a}{d} - \frac{a}{\delta} = \frac{k}{1\,000}$$

elle devient :

$$m = m'\left(1 + \frac{k}{1\,000}\right)$$

Il en résulte que :

*Pour avoir une masse de* $m^{gr}$, *il faut peser dans l'air une masse de* $m'^{gr}$ telle que :

$$m'^{gr} = m^{gr} - m'\, k^{mgr}$$

ou, pratiquement :

$$m'^{gr} = m^{gr} - m\, k^{mgr} = m\left(1 - \frac{k}{1\,000}\right)^{gr}$$

---

(1) Nous appelons :
$m$ la masse du corps;
$m'$ sa masse apparente dans l'air, c'est-à-dire la masse lue;
$d$ la masse spécifique du corps;
$\delta$ celle des masses marquées;
$a$ la masse de l'unité de volume d'air;
$g$ l'accélération de la pesanteur.

Inversement, *si la masse apparente d'un corps est de* $m'^{gr}$, *sa masse réelle m est donnée par la relation :*

$$m^{gr} = m'^{gr} + m' \, k^{mgr} = m' \left(1 + \frac{k}{1000}\right)^{gr}$$

Si l'on fait les pesées avec des masses marquées en laiton, $k$ est donné par des tables, en fonction de la densité des substances (1).

Pour les sels de sodium, dont la densité est comprise entre 1 et 2, les valeurs de $k$ varient entre 1,06 et 0,46.

Nous avons tenu compte de la poussée de l'air en adoptant pour $k$ la valeur moyenne 0,75.

2° *Influence de la température de jaugeage :*

Pour déterminer la correction due à ce que les ballons sont jaugés à 15°, nous admettrons que les solutions aqueuses, diluées, se dilatent comme de l'eau pure (2), c'est-à-dire que 1 000 centimètres cubes de solution mesurés à 15° deviennent :

1000,5 cm³ à 18°
1001,9 » » 25°

Il résulte de ce qui précède que, pour préparer avec nos ballons une solution exacte à 18°, il faut peser

dans le vide : $\frac{1}{n}$ M.1,0005 gr

dans l'air : $\frac{1}{n}$ M.1,0005 $\left(1 - \frac{0,75}{1000}\right) = \frac{1}{n}$ M.0,9998 gr

et, pour obtenir une solution exacte à 25°, il faut peser

dans le vide : $\frac{1}{n}$ M.1,0019 gr

dans l'air : $\frac{1}{n}$ M.1,0019 $\left(1 - \frac{0,75}{1000}\right) = \frac{1}{n}$ M.1,001 gr

*Ainsi,* en dissolvant $\frac{1}{n}$ M gr de substance, pesés dans l'air et

(1) Voir, p. ex., Treadwell, *Analyt. Chem.*, 1905, II, p. 11.
(2) Treadwell, *loc. cit.*, p. 395.

étendant la solution à un litre mesuré à 15°, dans un ballon jaugé à 15°, nous obtenons une solution dont la concentration est de $\frac{1}{n}\frac{\text{mol. gr}}{\text{l}}$ à 18°, à environ 0,02 % en plus; à 25° la concentration de la même solution est de $\frac{1}{n}\frac{\text{mol. gr}}{\text{l}}$ à environ 0,1 % en moins.

Nous avons jugé cette approximation suffisante.

*Mode opératoire.* — Nous avons préparé d'abord une solution un peu trop forte, mais contenant un poids connu de substance. Puis, par addition d'eau, nous avons amené la dilution à la valeur voulue. Nous avons eu soin de ne peser qu'un petit excès de substance de manière à pouvoir faire la dilution dans le col même du ballon. Quand les concentrations demandées étaient très faibles, nous préparions deux litres de solution pour éviter de peser des quantités trop petites de substance. L'eau utilisée était, dans tous les cas, de l'eau pure, dite de conductibilité, dont la conductivité à 25° était de $1.10^{-6}\frac{1}{\text{ohm cm}}$ au plus.

## THERMOSTAT

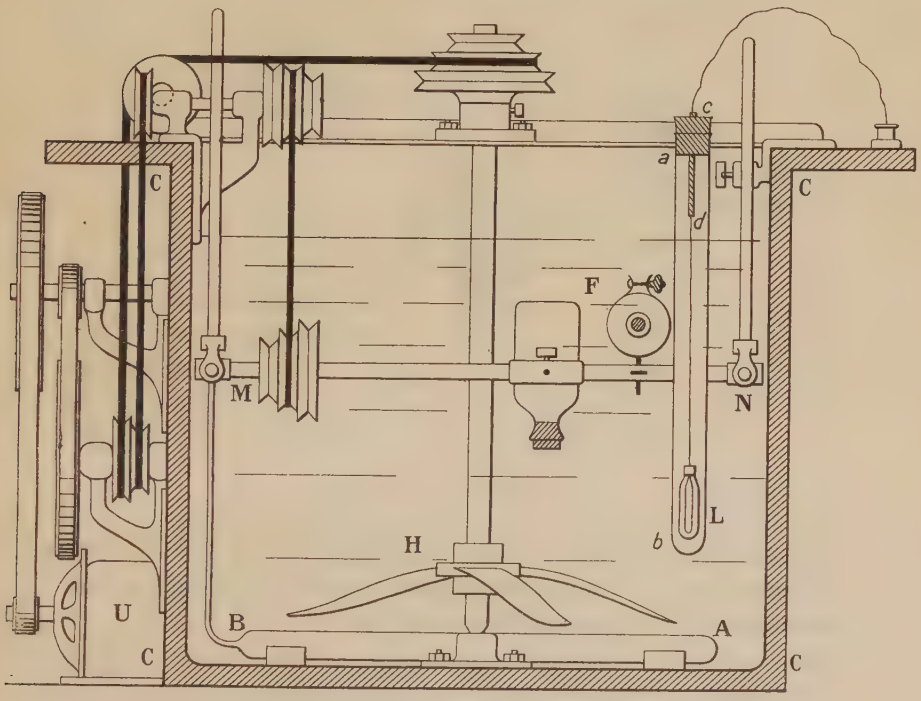
Les manipulations à température constante, et l'agitation de flacons ayant jusqu'à un litre de capacité, ont été effectuées dans le grand thermostat du laboratoire de chimie physique. Nous croyons utile de donner quelques détails sur cet appareil, sans lequel il nous eût été difficile de mener à bonne fin nos recherches sur la solubilité des substances peu solubles.

Dans ses parties essentielles, le thermostat se compose d'une grande cuve remplie d'eau, d'un régulateur de température qui commande les lampes de chauffage, enfin d'un dispositif assurant l'agitation du bain et celle des flacons de saturation.

*La cuve* C est formée d'une enveloppe de chêne, doublée d'

cuivre étamé; sa contenance est d'environ 750 litres. Au moment des expériences, on porte l'eau de la cuve à la température voulue et on maintient constante la température à l'aide d'un régulateur approprié.

La figure ci-dessous représente une coupe du thermostat; une planche placée à la fin de notre travail en donne une vue d'ensemble.



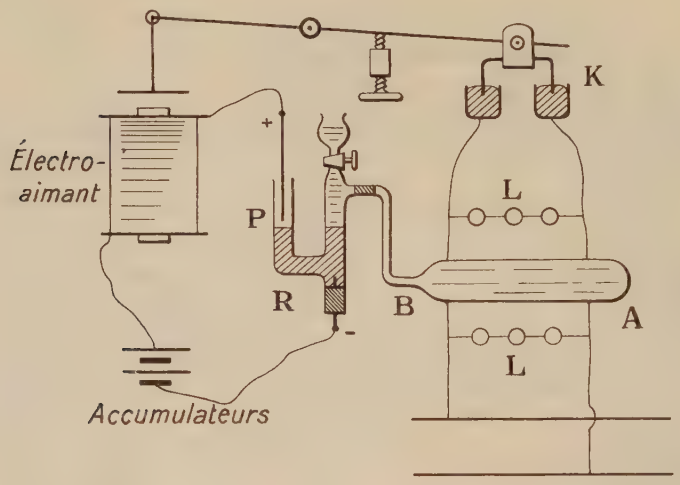

Le *régulateur* est formé d'un grand réservoir AB plongeant dans le thermostat; d'un appareil R constituant le régulateur proprement dit, enfin, d'un système de relais comprenant les accumulateurs; l'électro-aimant et l'interrupteur K. Celui-ci commande le circuit des lampes L assurant le chauffage.

Le fonctionnement du dispositif est le suivant : lorsque la température du bain tend à monter, le liquide du réservoir AB se dilate, amène le mercure du régulateur R en communication avec la pointe de platine P; le circuit du relais se trouve fermé

et le courant des lampes L est coupé; l'inverse se produit quand la température du thermostat baisse et les lampes se rallument.

Tel est le principe du dispositif permettant d'obtenir des températures constantes.

Nous croyons utile de donner en outre quelques indications sur la construction et sur l'emploi de l'appareil.




Le réservoir AB est formé d'un tube de verre (de 1 mètre de long et de 40 millimètres de diamètre) rempli d'une solution de chlorure de calcium à environ 10 % (1).

Le régulateur R est celui qu'ont décrit MM. P.-Th. Muller et Ed. Bauer. Nous n'avons apporté quelques modifications que dans la construction du support destiné à recevoir ce régulateur (2).

Afin de pouvoir procéder facilement au réglage définitif de la température, nous avons donné une grande stabilité au support; de plus, nous l'avons muni à sa partie supérieure d'un écrou qui

(1) Il faut avoir soin de faire bouillir la solution avant de l'introduire dans l'appareil, pour éviter la formation de bulles de gaz dans le régulateur.

P.-Th. Muller et Ed. Bauer, *J. de Ch. Ph.*, 1904, 2, p. 476.

(2) Voir la planche placée à la fin de notre travail.

permet de communiquer à la pointe de platine les déplacements, très faibles, indispensables à un réglage précis.

Le *système de chauffage* commandé par le régulateur, est constitué par six lampes L groupées en série par trois et branchées sur le secteur de 220 volts.

Le dispositif permettant leur immersion dans l'eau est formé d'un long tube de verre *ab* (1), fermé par un bouchon de caoutchouc *a* dans lequel passe, à frottement dur, un petit tube de verre *cd*. Pour assurer la fermeture, on coule de la paraffine dans le petit tube par *c*, en ayant soin de fermer l'extrémité *d* d'une manière quelconque.

Tout en assurant une bonne fermeture, ce dispositif présente sur d'autres l'avantage de permettre d'ouvrir et de fermer les tubes très rapidement. Dans ces conditions, on peut enlever facilement l'humidité qui s'accumule dans l'intérieur des tubes et qui peut occasionner des court-circuits; en outre on peut remplacer facilement les lampes brûlées, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter la marche des expériences.

En fait, après des essais infructueux tentés avec d'autres dispositifs, celui que nous indiquons nous a donné d'excellents résultats.

Le *système d'agitation* a pour but, d'une part, de rendre uniforme la température du bain, d'autre part de permettre l'agitation des flacons. Ce résultat est atteint au moyen d'une grande hélice H, placée dans le fond du thermostat, et d'un axe de rotation horizontal MN qui se trouve à l'une des extrémités de la cuve (l'autre extrémité est occupée par des plateaux de manipulation).

L'hélice brasse énergiquement l'eau de la cuve et l'axe de rotation horizontal, auquel on fixe les flacons de saturation F, permet de réaliser l'agitation de ces derniers.

Le système est mis en mouvement par un moteur électrique U de trois quarts de cheval. Les commandes se font par courroies; seule, la transmission qui plonge dans l'eau est constituée par une cordelette.

---

(1) Voir coupe du thermostat.

*Conduite du thermostat.* — Au moment des expériences, on amène la température du bain à être approximativement celle que l'on désire, en versant dans la cuve une quantité convenable d'eau bouillante. On procède ensuite au réglage définitif au moyen des lampes, dont on règle l'allumage et l'extinction en agissant sur l'écrou du régulateur.

La température n'est définitivement réglée que lorsque les lampes s'éteignent *d'elles-mêmes*, un peu au-dessus de la température voulue, et se rallument un peu au-dessous, sans qu'il soit nécessaire de donner de secousses à l'instrument. Les oscillations de température peuvent être réduites à 1/2 dixième de degré; mais ces faibles écarts ne peuvent être obtenus que si l'on veille minutieusement à la propreté des surfaces du mercure dans le régulateur et dans les godets (1).

La température étant réglée, on observe la marche régulière du thermostat pendant au moins une heure, puis on commence l'agitation des flacons. Quand ceux-ci sont de grande capacité, il faut avoir soin de répartir convenablement les charges, pour que l'agitation se fasse régulièrement. Au besoin on équilibre avec des fioles supplémentaires.

---

(1) Pour diminuer l'altération du mercure dans le régulateur, il est bon de choisir le mercure comme pôle négatif (la cathode où se dégage l'hydrogène est réductrice).

Nous avons aussi essayé de diminuer l'étincelle de rupture par l'emploi d'un condensateur électrolytique, placé en dérivation sur l'interrupteur.

Mais le seul moyen radical consiste à nettoyer régulièrement le mercure du régulateur et des godets, au commencement de la journée par exemple et dans le courant de l'après-midi.

# DEUXIÈME PARTIE

# HOMOIONIE ET ISOMÉRIE

## CHAPITRE I

## ÉTUDE DES VARIATIONS DE SOLUBILITÉ

On sait que la solubilité d'un sel dans l'eau diminue sous l'influence d'un sel homoionique et augmente légèrement en présence d'un sel hétéroionique (1) (Nernst, Noyes).

L'étude des variations de solubilité pourrait donc servir de base à la comparaison des constitutions de deux corps, à condition d'établir auparavant que deux isomères se comportent comme deux corps hétéroioniques. Dans ce but, nous avons étudié la solubilité d'un sel d'argent peu soluble, RAg, successivement dans l'eau pure et dans l'eau additionnée de quantités équivalentes du sel homoionique RNa, d'une part, et de l'isomère R'Na d'autre part. La solubilité de RAg doit diminuer sous l'influence de RNa, et rester pratiquement invariable en présence de R'Na (2).

(1) Nous appelons homoioniques deux sels qui, en solution, ont un ion commun, et hétéroioniques deux sels qui ont des ions différents.

Nernst, *Z. Ph. Ch.*, 1889, 4, p. 372; *Theoret. Chem.*, 1909, p. 535.

Noyes, *Z. Ph. Ch.*, 1890, 6, p. 241.

(2) En général, nous avons opéré avec des concentrations de sel de sodium voisines des concentrations du sel d'argent en solution saturée dans l'eau pure.

Nous avons étudié successivement les butyrates, les toluylates et les tartrates. Ces derniers constituent un exemple simple d'isomérie optique, les premiers représentent deux cas d'isomérie de position, l'un dans la série grasse, l'autre dans la série aromatique.

Dans un ordre d'idée analogue, Fischer et Flatau ont établi que l'isomérie de deux radicaux propylés, fixés à un même carbone, suffit pour déterminer l'asymétrie dont résulte le pouvoir rotatoire (C. 1909, II, p. 687 et 1214).

## ISOMÈRES BUTYRIQUES

Les homologues supérieurs les plus simples de l'acide acétique auxquels on puisse attribuer deux constitutions, l'une à chaîne droite (normale), l'autre à chaîne ramifiée (iso) sont les acides butyriques en $C_4$ et valériques en $C_5$.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CO_2H \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CO_2H$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CO_2H$$

D'après les tables de Landolt, les solubilités de leurs sels d'argent, exprimées en éq. gr dans 1 000 grammes d'eau à 20°, ont les valeurs suivantes :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Butyrate d'argent . . . | normal | 2,48 | $10^{-2}$ | éq. gr | ou | 40 | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ | environ |
| | iso | 5,0 | » | » | » | 20 | » | » |
| Valérate d'argent . . . | normal | 1,4 | » | » | » | 71 | » | » |
| | iso | 1,1 | » | » | » | 90 | » | » |

Par leur faible solubilité, les valérates semblaient tout indiqués pour notre étude. Mais l'acide normal étant assez rare, nous avons étudié de préférence les butyrates, bien que leur solubilité soit plus forte.

Les constantes d'affinité des acides butyriques et acétique étant du même ordre de grandeur, l'hydrolyse des butyrates est

comparable à celle des acétates, par conséquent elle est négligeable en général.

**Butyrates de sodium.** — Les butyrates de sodium nous ont été fournis par KAHLBAUM.

*Dosage du sodium*

0,3716 gr sel normal ↦ 0,2414 gr $So_4Na_2$ ↦ 21,07 Na °/o
0,4113 » » iso ↦ 0,2643 » » ↦ 20,84 »
Calculé, sel anhydre (poids atomiques KÜSTER, 1906) 20,93 »

*Remarque.* — Les solutions, obtenues à partir de ces sels, sont fortement alcalines à la phtaléine.

**Butyrate d'argent normal.** — *Préparation.* — Nous n'avons préparé et étudié que le sel d'argent normal, qui est le moins soluble des deux isomères (p. 14 et p. 38). Nous l'avons obtenu comme l'indique RUDOLPHI, en précipitant une solution filtrée de butyrate de sodium par une solution filtrée de nitrate d'argent, en quantités équivalentes. Le précipité blanc a été recristallisé dans l'eau chaude et séché dans un dessiccateur à vide sulfurique en verre jaune.

*Dosage de l'argent.*

0,5094 gr sel Ag ↦ 0,2811 gr Ag ↦ 55,18 Ag °/o
Calculé (poids atomiques KÜSTER, 1906) . . . 55,36 »

Dans le tableau suivant, nous avons consigné les valeurs de la solubilité du butyrate d'argent normal, dans l'eau pure et dans l'eau additionnée de quantités équivalentes de butyrate de sodium d'une part et d'isobutyrate de sodium d'autre part.

---

RUDOLPHI, *Z. Ph. Ch.*, 1895, 17, p. 286.

## SOLUBILITÉ DU BUTYRATE D'ARGENT

### dans l'eau pure et dans l'eau additionnée des butyrates de sodium, normal et iso (à 25°).

---

1gr 5 de sel d'argent sec et 200 centimètres cubes de solvant ont été agités pendant vingt-quatre heures à 25°. Les prises d'essai ont été pesées; les titrages d'argent ont été effectués à l'aide d'une solution de sulfocyanure de potassium titrant 0,05316 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ (le titre déterminé avant les opérations a été vérifié à la fin des expériences).

Le tableau donne les solubilités rapportées à 1 000 grammes de solution saturée.

---

SOLVANTS :

**Eau pure.**

1 flacon de sat. $\left\{\begin{array}{l} 1^{er} \text{ prél. } 68{,}202 \text{ gr. sol.} \rightarrowtail 31{,}35 \text{cm}^3 \text{ SCNK} \rightarrowtail s = 2{,}443 \\ 2^{e} \text{ » } 54{,}524 \text{ » } \rightarrowtail 25{,}15 \text{ » } \rightarrowtail s = 2{,}452 \end{array}\right\} s = 2{,}448.10^{-2}$ éq. gr.

**Eau + butyrate Na** $V = 64 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. $\left\{\begin{array}{l} 1^{er} \text{ prél. } 104{,}69 \text{ gr. sol.} \rightarrowtail 36{,}0 \text{cm}^3 \text{ SCNK} \rightarrowtail s = 1{,}828 \\ 2^{e} \text{ » } 93{,}80 \text{ » } \rightarrowtail 32{,}3 \text{ » } \rightarrowtail s = 1{,}830 \end{array}\right\} s = 1{,}829.10^{-2}$ éq. gr.

**Eau + isobutyrate Na** $V = 64 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. $\left\{\begin{array}{l} 1^{er} \text{ prél. } 64{,}343 \text{ gr. sol.} \rightarrowtail 30{,}45 \text{cm}^3 \text{ SCNK} \rightarrowtail s = 2{,}516 \\ 2^{e} \text{ » } 68{,}479 \text{ » } \rightarrowtail 32{,}5 \text{ » } \rightarrowtail s = 2{,}523 \end{array}\right\} s = 2{,}519.10^{-2}$ éq. gr.

---

**Tableau récapitulatif.**

| SOLUBILITÉ DU BUTYRATE D'ARGENT A 25° DANS : | | | |
|---|---|---|---|
| Eau pure | | : $2{,}448.10^{-2}$ éq. gr | = 4,773 gr. |
| » + butyrate Na | $V = 64 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr}}$ | : 1,829 » | » = 3,566 » |
| » + isobutyrate Na | » | : 2,519 » | » = 4,912 » |

Les solubilitées sont rapportées à 1 000 grammes de solution saturée.

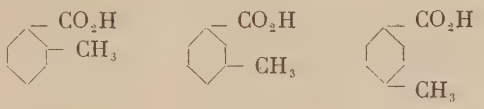
*Précision des mesures.* — Deux prises d'essai effectuées sur un même flacon de saturation donnent, pour la solubilité, des valeurs qui diffèrent de 1/2 % environ. D'autre part, la précision des titrages volumétriques étant de 1/2 % en général, nous pouvons évaluer la précision de nos mesures à environ 1 %.

De l'examen de ce tableau, il ressort que la solubilité du butyrate d'argent normal diminue sous l'influence de l'ion butyrique normal et augmente légèrement en présence de l'ion isobutyrique.

**Conclusion.** — Les ions butyriques, normal et iso, se différencient nettement par leur action sur la solubilité du butyrate d'argent normal.

## ISOMÈRES TOLUIQUES

Dans l'acide benzoïque substitué dans le noyau, un radical substituant peut occuper, par rapport à la fonction carboxyle, trois positions différentes. Ainsi on connaît trois acides benzoïques méthylés, les acides ortho, méta et paratoluiques.



Ces composés constituent un exemple simple de l'isomérie de position dans la série aromatique.

Le radical $CH_3$ ne peut donner de transposition intramoléculaire, comme pourraient en déterminer les groupes OH et $NO_2$, par exemple.

De plus, l'hydrolyse des toluylates est négligeable en général, car elle est comparable à celle des acétates, les acides toluiques et acétique ayant des constantes d'affinité du même ordre (Réf. Tables de Landolt).

Enfin, la solubilité du paratoluylate d'argent est comprise entre les limites de dilution définies précédemment.

Nous étudierons donc la solubilité d'un toluylate d'argent dans l'eau pure et dans l'eau additionnée successivement des trois toluylates de sodium isomères.

**Acides toluiques.** — Les acides toluiques proviennent de chez KALHBAUM; leur pureté a été contrôlée par les points de fusion et le titrage de l'acidité.

*Points de fusion :*

| | d'après BEILSTEIN : | trouvé : |
|---|---|---|
| Acide ortho . . . . . | 103,5° à 104°. . . . . | 103,5° |
| » méta . . . . . | 108 » 109 . . . . . | 109 |
| » para. . . . . | 176 » 177 ; 180 . . . . | 179,5 |

*Acidité.* — Les acides, peu solubles dans l'eau froide, ont d'abord été titrés à chaud; mais les résultats obtenus ainsi sont trop faibles, car les acides sont entraînables par la vapeur d'eau. En milieu hydroalcoolique et à froid, nous avons obtenu de bons résultats; les titrages effectués en présence de phénolphtaléine, avec de l'eau de baryte titrant 0,057 46 $\frac{\text{mol. gr}}{\text{l}}$, nous ont donné les résultats suivants :

| | | | TROUVÉ-PESÉ / PESÉ |
|---|---|---|---|
| Acide ortho . | 0,5140 gr. ↦ 32,8 cm³ Ba $(OH)_2$ | ↦ 0,5128 gr. acide | — 0,2 % |
| » méta . | 0,4210 gr. ↦ 26,95 » » | ↦ 0,4214 » » | + 0,1 % |
| » para . | 0,4750 gr. ↦ 30,32 » » | ↦ 0,4741 » » | — 0,2 % |

**Toluylates de sodium.** — *Préparation.* — Les toluylates de sodium ont été préparés anhydres par l'éthylate de sodium en milieu alcoolique, suivant le procédé décrit précédemment (1). Pendant la neutralisation, le sel para précipite, les sels ortho et méta restent en solution.

*Dosage du sodium :*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,5267 gr | o toluylate de Na | ↦ 0,2360 gr | $SO_4 Na_2$ ↦ 14,51 | Na % |
| 0,7169 » | m » | » » ↦ 0,3163 | » ↦ 14,29 | » |
| 0,5889 » | p » | » » ↦ 0,2617 | » ↦ 14,39 | » |
| Calculé (poids atomiques KÜSTER, 1910) | | | 14,55 | » |

(1) Nous avons reconnu trop tard que l'on obtient plus simplement les sels anhydres, en évaporant à sec, au bain-marie, une solution aqueuse de l'acide, neutralisée par du carbonate de sodium et desséchant le résidu pulvérisé dans le vide à chaud.

*Conductibilité des solutions* V = *256.* — Les solutions préparées avec les sels précédents sont neutres à la phtaléine, mais elles nous ont donné des conductibilités électriques légèrement inférieures à celles qu'indique Ostwald.

**Toluylates d'argent.** — Beilstein ne mentionne que le métatoluylate obtenu par Weith et Landolt en neutralisant l'acide par de l'ammoniaque et précipitant par du nitrate d'argent.

Nous avons préparé les trois sels d'argent en dissolvant les acides, en petit excès, dans une solution de carbonate de sodium et précipitant la solution filtrée du sel de sodium par une solution filtrée de nitrate d'argent en léger excès.

L'*orthotoluylate* se présente sous forme d'un précipité blanc, cristallin, se déposant vite; mais il est peu abondant, ce qui indique une solubilité assez grande. Il a été lavé à l'eau sur le filtre même.

Le *métatoluylate* s'obtient sous forme d'un précipité blanc moins soluble et moins lourd que le précédent.

Le *paratoluylate* semble être le moins soluble des trois isomères.

Les sels méta et para ont été purifiés par lavages successifs à l'eau froide.

*Dosage de l'argent :*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| o. toluylate d'Ag | | n'a pas été analysé | | |
| 0,5190 gr m | » | » | 0,2301 gr Ag | ↦ 44,32 Ag °/₀ |
| 0,4969 gr p | » | » | 0,2203 » | ↦ 44,33 » |
| Calculé (poids atomiques Küster, 1910) | | | | 44,41 » |

*Solubilité des toluylates d'argent.* — D'après l'abondance du précipité, le dérivé para semble être le moins soluble des trois sels comme nous l'avons indiqué plus haut. Nous nous en sommes assuré en comparant entre elles les résistances électriques des solutions saturées.

Les mesures de résistance, effectuées à 25° dans l'appareil à électrodes de Böttger, nous ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| pour la solution saturée de sel d'argent | *para* | 271,7 | ohms |
| » » » » » » | *méta* | 133 | » |

Dans cet essai, la quantité totale de sel *ortho* dont nous disposions s'est dissoute, sans que la solution fût saturée; sa résistance était alors de 40 ohms.

Les différences de résistance ne pouvant provenir que de différences de concentration, car les mobilités d'ions isomères sont les mêmes (1), nous pouvons conclure avec certitude que le paratoluylate d'argent est le moins soluble des trois isomères. C'est donc la solubilité du sel *para* que nous étudierons conformément à une remarque faite précédemment (p. 14).

Le tableau suivant résume les déterminations de solubilité faites avec le paratoluylate d'argent d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans l'eau additionnée de quantités équivalentes d'ortho, de méta et de para-toluylates de sodium.

(1) Ostwald, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 848.

TABLEAU

## SOLUBILITÉ DU PARATOLUYLATE D'ARGENT

### dans l'eau pure et dans l'eau additionnée des toluylates de sodium, ortho, méta, para (à 25°)

2 grammes de sel d'argent ont été agités avec 1 l 1/4 de solvant pendant vingt-quatre heures à 25°. Les prélèvements sont chacun de 500 centimètres cubes; ils sont parfaitement limpides, sauf celui que nous avons obtenu sans filtrer. Les solutions, concentrées au préalable, puis titrées à l'aide d'une solution de sulfocyanure de potassium à 0,05404 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$, nous ont donné les résultats suivants :

Solvants :

**Eau pure.**

1er flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 26,7cm³ SCNK ; 2e » ↦ (26,85 sans filtrer) }
2e flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 26,55cm³ SCNK ; 2e » ↦ 26,6 » }
Solubilité $= 2{,}893 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + orthotoluylate Na** $V = 256 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

2 flacon de sat. { 1er prélèv. → 27,6cm³ SCNK ; 2e » ↦ 27,6 » }
Solubilité $= 3{,}002 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + métatoluylate Na** $V = 256 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 27,55cm³ SCNK ; 2e » ↦ 27,6 » }
Solubilité $= 2{,}999 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + paratoluylate Na** $V = 256 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 14,6 cm³ SCNK ; 2e » ↦ 14,55 » }
Solubilité $= 1{,}585 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Tableau récapitulatif**

SOLUBILITÉ DU PARATOLUYLATE D'ARGENT A 25° DANS :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eau pure | | $: 2{,}893 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | $= 345{,}7 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $= 0{,}7028 \frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ |
| » + sel Na ortho | $V = 256 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | : 3,002 » | = 333,1 » | = 0,7293 » |
| » + sel Na méta | » | : 2,999 » | = 333,5 » | = 0,7286 » |
| » + sel Na para | » | : 1,585 » | = 631,1 » | = 0,3851 » |

Les solubilités sont rapportées à un litre de solution saturée.

*Précision des mesures.* — Deux prélèvements d'une même solution donnent, pour la solubilité, des valeurs qui diffèrent de 1/2 % au plus. L'écart n'atteint 1 % que dans le cas d'un

prélèvement trouble obtenu sans filtrer. La précision d'une détermination volumétrique étant de 1/2 % en général, nous pouvons estimer nos résultats exacts à 1 % environ.

L'examen du tableau montre que la solubilité du paratoluylate d'argent diminue sous l'influence du paratoluylate de sodium, mais ne diminue pas en présence des sels de sodium ortho et méta.

**Conclusion.** — Les ions ortho, méta et paratoluiques se comportent, au point de vue homoionie, comme des individus différents : l'ion para diminue nettement la solubilité du paratoluylate d'argent; les ions ortho et méta, au contraire, l'augmentent légèrement.

## ISOMÈRES TARTRIQUES

Parmi les acides les plus simples qui présentent le pouvoir rotatoire, déterminé par un carbone asymétrique, nous citerons :

Les acides lactiques. . . . . $CH_3 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C^*}}}} - CO_2H$

Les acides méthyléthylacétiques . . . $CH_3 - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C^*}}}} - CO_2H$

Les acides tartriques . . . . . $\begin{matrix} & & CO_2H \\ & & | \\ H & - & C^* - OH \\ & & | \\ H & - & C^* - OH \\ & & | \\ & & CO_2H \end{matrix}$

Les sels d'argent dérivés des acides lactiques sont solubles dans l'eau; les dérivés argentiques des acides méthyléthylacétiques le sont moins, mais les meilleures conditions de solubilité

se présentent pour les sels des acides tartriques. Ce sont donc ces derniers que nous étudierons.

On connaît quatre isomères tartriques : les acides actifs, droit et gauche, l'acide mésotartrique, inactif par nature, et l'acide racémique, inactif par compensation.

**Acides tartriques.** — Les acides tartriques droit et gauche (1), ainsi que l'acide mésotartrique nous ont été fournis par KAHLBAUM.

Ne possédant qu'une faible quantité des isomères gauche et méso, nous ne les avons pas soumis à une purification préalable; seul l'acide droit, qui est l'acide ordinaire, a été recristallisé.

Après dessiccation dans le vide sulfurique, les acides *d* et *l* sont anhydres. L'acide méso, desséché dans du papier filtre, contient 1 molécule d'eau de cristallisation qu'il perd difficilement, même dans le vide à chaud.

Par calcination sur une lame de platine l'acide *d* (recristallisé) ne laisse pas de résidu. Les isomères *l* et *méso* au contraire, donnent un léger résidu qui, humecté par une goutte d'eau, présente une réaction nettement alcaline à la phtaléine.

*Acidité.* — L'acidité a été déterminée à l'aide d'une solution titrée de baryte en présence de phtaléine :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide droit : | Pesé | 0,2999 | 0,2899 gr. acide anhydre | |
| | Trouvé par titrage | 0,2983 | 0,2875 » » » | |
| | $100 \frac{\text{trouvé-pesé}}{\text{pesé}}$ | —0,56 | —0,83 moyenne | — 0,70 % |
| Acide gauche : | Pesé | 0,3156 | 0,3307 gr. acide anhydre | |
| | Trouvé par titrage | 0,3111 | 0,3261 » » » | |
| | $100 \frac{\text{trouvé-pesé}}{\text{pesé}}$ | —1,42 | —1,39 moyenne | — 1,40 % |
| Acide méso : | Pesé | 0,3474 | 0,2225 gr. acide + 1 $H_2O$ | |
| | Trouvé par titrage | 0,3422 | 0,2211 » » » | |
| | $100 \frac{\text{trouvé-pesé}}{\text{pesé}}$ | —1,50 | —0,63 moyenne | — 1,07 % |

(1) Conformément à l'usage nous désignerons dans la suite l'acide droit par la lettre *d* (dextrogyre) et l'acide gauche par la lettre *l* (lévogyre).

*Pouvoir rotatoire.* — La rotation spécifique a été calculée par la relation $\alpha = [\alpha]\, l\, \frac{c}{100}$ (1).

Les déterminations ont été faites pour la raie D du sodium, avec un tube de longueur l = 2 dcm et des solutions de concentration c = 15 gr.

| | | |
|---|---|---|
| Acide *d* : | 7,5010 gr. d'acide dissous à 50 cm³ nous ont donné $\alpha = 3°\ 55{,}3'$, d'où . . . . . | $[\alpha]_D^{24} = +\ 13{,}07$ |
| Acide *l* : | 3,7515 gr. d'acide dissous à 25 cm³ nous ont donné $\alpha = 3°\ 46{,}3'$, d'où . . . . . | $[\alpha]_D^{22} = -\ 12{,}56$ |
| Acide *méso* : | une solution de même concentration que les précédentes a donné $\alpha = 0$, donc . | $[\alpha] = 0$ |
| Landolt | indique pour les isomères actifs . . . . . | $[\alpha]_D^{20} = 13{,}09$ |

*En résumé,* le résidu de calcination, sa réaction, le dosage de l'acidité et la rotation montrent que l'acide tartrique *droit,* recristallisé, est pur. Les acides *gauche* et *méso* le sont moins; ils semblent contenir des traces de sels de sodium : probablement du racémate pour l'acide gauche et du mésotartrate pour l'acide mésotartrique.

**Tartrates de sodium.** — *Préparation.* — Nous avons préparé le tartrate *l* en neutralisant une solution de l'acide par une solution de carbonate de sodium et précipitant par l'alcool. Le tartrate *d,* ainsi que le mésotartrate de sodium nous ont été fournis par Kahlbaum.

Nous avons fait recristalliser l'isomère *d,* mais nous n'avons pas purifié le racémate dont nous ne possédions qu'une faible quantité.

Le racémate de sodium desséché dans le vide sulfurique est

---

(1) $\alpha$ est l'angle de rotation.

$[\alpha]$ la rotation spécifique.

*l* la longueur du tube polarimétrique exprimée en dcm.

*c* la concentration de la solution exprimée en gr. de substance dissoute dans 100 cm³ de solution.

Landolt, *Das optisch. Drehungsvermögen,* 1898, p. 491.

anhydre. Les tartrates *d* et *l* contiennent de l'eau de cristallisation qui ne peut s'éliminer complètement, même dans le vide à chaud. Mais en plaçant ces substances dans du papier filtre, l'hydratation se fixe exactement à deux molécules d'eau. Les sels hydratés ainsi obtenus peuvent donc servir à la préparation des solutions titrées comme les sels anhydres.

*Dosage du sodium.* — Les sels desséchés, comme nous venons de l'indiquer, nous ont donné les résultats suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Tartrate *d* : | 0,4122 gr sel | → 0,2533 gr $SO_4Na_2$ | → 19,93 Na °/₀ |
| Tartrate *l* : | 0,3314 » » | → 0,2045 » » | → 20,01 » |
| Racémate : | 0,4468 » » | → 0,3407 » » | → 23,67 » |

Calculé (poids atomiques KÜSTER, 1906) :

| | |
|---|---|
| Pour le sel anhydre . . . . . | 23,75 » |
| Pour le sel cristallisé avec 2 $H_2O$ . . . . . | 20,03 » |

*Pouvoir rotatoire.* — La rotation spécifique a été déterminée, comme plus haut, pour la raie D du sodium, pour l = 2 dcm et c = 10 gr (sel anhydre).

| | | |
|---|---|---|
| Tartrate *d* | 11,856 gr. de sel hydraté dissous à 100 cm³, nous ont donné $\alpha = 6^\circ\ 6'$ d'où . . . . . | $[\alpha]_D^{28} = 30,8$ |
| Tartrate *l* | possédant trop peu du sel *l*, nous ne l'avons pas mesuré; nous nous sommes borné à déterminer la rotation de l'acide. | |
| Racémate | 5 gr. de sel dissous à 50 cm³ nous ont donné $\alpha = 0$, donc . . . . . | $[\alpha]_D = 0$ |
| Landolt | indique pour les sels actifs (*loc. cit.*, p. 493) . | $[\alpha]_D^{20} = 30,85$ |

*Conductibilité électrique.* — En solutions de dilution V = 128, les différents tartrates de sodium isomères nous ont donné les conductibilités équivalentes suivantes :

| | |
|---|---|
| Tartrate *d*. . . . . | 98,1 |
| Tartrate *l* . . . . . | 97,8 |
| Racémate. . . . . | 97,4 |
| KOHLRAUSCH indique pour les sels actifs . . . . . | 98,1 |

(La température est de 25° et les conductibilités sont mesurées en ohms.)

---

KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Leitvermögen....* 1898, p. 170.

Remarque. — Les essais qui nous ont conduit au mode de préparation indiqué pour le tartrate de sodium gauche ont été effectués avec l'acide ordinaire.

D'abord nous avons essayé de préparer le sel anhydre.

Dans un premier essai, nous avons laissé couler une solution d'éthylate de sodium dans une solution alcoolique de l'acide; mais le précipité qu'on obtient ainsi, dès les premières gouttes, est formé de tartrate acide. Si l'on continue les additions d'éthylate, après la transformation totale de l'acide en bitartrate, la solution devient alcaline à la phtaléine et la coloration rouge persiste même après agitation. Dans ces conditions, le bitartrate ne se transforme donc pas en sel neutre.

Dans un deuxième essai, nous avons laissé couler la solution alcoolique de l'acide dans un excès d'éthylate, en opérant lentement et en agitant, pour diminuer les chances de formation de bitartrate; mais nous n'avons pu obtenir ainsi qu'un mélange de sel neutre et de sel acide.

N'ayant pu réussir à préparer le sel neutre anhydre, nous avons alors essayé de le préparer hydraté. Nous y sommes arrivé en opérant en milieu aqueux comme nous l'avons indiqué plus haut.

**Tartrates d'argent.** — *Préparation.* — Les tartrates d'argent ont été préparés en précipitant une solution filtrée de nitrate d'argent par une solution filtrée de tartrate de sodium.

Les solutions des sels de sodium ont été obtenues, les unes à partir des sels fournis par Kahlbaum (tartrate *d* et racémate), les autres par neutralisation de l'acide en solution par du carbonate de sodium (tartrate *l* et mésotartrate).

Les sels d'argent précipités ont été lavés à l'eau froide comme nous l'avons indiqué précédemment (p. 21).

Après dessiccation dans le vide sulfurique, les tartrates d'argent *d* et *l* sont anhydres de même que le racémate. Le mésotartrate, au contraire, cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd seulement dans le vide à chaud.

*Dosage de l'argent.* — Les dosages d'argent, effectués par calcination des sels et pesée du résidu métallique, nous ont donné les résultats suivants :

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tartrate *d* | 1re | prép. | 0,6255 | gr | sel Ag | → | 0,3698 | gr Ag | → 59,12 Ag % |
| | 2e | » | 0,6155 | » | | | 0,3650 | » | 59,30 » |
| | 3e | » | 0,8601 | » | | | 0,5098 | » | 59,27 » |
| Tartrate *l* | 1re | » | 0,5059 | » | | | 0,2996 | » | 59,22 » |
| Racémate | 1re | » | 0,5838 | » | | | 0,3446 | » | 59,03 » |
| | 2e | » | 0,4226 | » | | | 0,2506 | » | 59,30 » |
| Mésotartrate | 1re | » | 0,4751 | » | | | 0,2811 | » | 59,17 » |
| | Calculé (poids atomiques Küster, 1906) | | | | | | | | 59,32 » |

Possédant ainsi les matières premières nécessaires, nous avons abordé l'étude des solubilités.

Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé la solubilité, dans l'eau pure, des différents tartrates d'argent isomères. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

### SOLUBILITÉ DES TARTRATES D'ARGENT

**dans l'eau pure à 25°**

Les solubilités ont été déterminées comme nous l'avons indiqué plus haut : 2-3 grammes de sel d'argent et 700 centimètres cubes de solvant ont été introduits dans des flacons en verre jaune de 750 centimètres cubes de capacité. Au bout de vingt-quatre heures d'agitation, chaque flacon nous a fourni deux prélèvements de 300 centimètres cubes chacun. Malgré la filtration à travers le coton de verre et une double épaisseur de papier filtre, les prélèvements sont en général opalescents. Quelques gouttes de $NO_3H$ font disparaître le louche. Les titrages ont été effectués avec des solutions titrées de SCNK titrant, l'une (1) 0,05315 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$, l'autre (2), 0,05404 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Racémate Ag** (2e préparation)

1er flacon de sat. { 1er prél ↦ 32,0cm³ SCNK (1). / 2e » 31,5 » » }

Solubilité $= 5{,}60.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

2e flacon de sat. { 1er » 31,5 » » / 2e » 31,5 » » }

**Tartrate Ag *d*** (2e préparation)

1 flacon de sat. { 1er prél. ↦ 56,3cm³ SCNK (1) / 2e » 56,1 » » } Solubilité $= 9{,}96.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Tartrate Ag *l*** (1re préparation)

1 flacon de sat. { 1er prél. ↦ 57,1cm³ SCNK (1) / 2e » 56.9 » » } Solubilité $= 10{,}10.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Mésotartrate Ag** (1re préparation)

1 flacon de sat. { 1er prél. ↦ [38,5cm³ SCNK (2)] / 2e » 37,7 » » } Solubilité $= 6{,}79.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Tableau récapitulatif.**

SOLUBILITÉ DES TARTRATES D'ARGENT DANS L'EAU PURE A 25°

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Racémate Ag | $5{,}60.\ 10^{-3}$ | $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | $= 178{,}6$ | $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $= 2{,}038$ | $\frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ |
| Mésotartrate Ag | 6,79 » | » | = 147,3 | » | = 2,471 | » |
| Tartrate Ag *d* | 9,96 » | » | = 100,4 | » | = 3,624 | » |
| Tartrate Ag *l* | 10,10 » | » | = 99,0 | » | = 3,675 | » |

En rapprochant des solubilités consignées dans ce tableau, les valeurs trouvées pour la conductibilité des solutions saturées correspondantes :

| | |
|---|---|
| Racémate d'argent . . . . . | $\varkappa = 5{,}84.10^{-4}$ |
| Mésotartrate d'argent. . . . . | 6,71 |
| Tartrate d'argent *d*. . . . . | 9,90 |
| Tartrate d'argent *l*. . . . . | 10,10 |

nous constatons que les solubilités et les conductibilités rangent les sels d'argent dans le même ordre.

Nous pouvons donc conclure avec certitude que le racémate d'argent est le moins soluble des quatre isomères et que les deux tartrates d'argent actifs sont au contraire les plus solubles.

La différence d'environ 1,5 % que nous trouvons entre les solubilités des tartrates d'argent *d* et *l*, de même que la différence que présentent les conductivités des solutions saturées, sont imputables l'une et l'autre à des erreurs expérimentales.

Nous rappellerons en effet, d'une part, que la précision de nos déterminations de solubilité ne peut être évaluée à plus de 1 % (cela résulte de nos études sur les butyrates et les toluylates). Par suite, une différence de 1,5 % entre les valeurs trouvées pour deux solubilités peut être considérée comme une erreur d'expérience.

D'autre part, nous ferons remarquer qu'une conductibilité électrique, tout en se déterminant avec plus de précision qu'une solubilité, peut être affectée considérablement par les impuretés de la substance étudiée. Or, malgré la teneur en argent presque théorique que nous avons trouvée pour le tartrate d'argent *l*, il est possible que ce sel contienne comme impureté des traces de l'isomère *d*. Le sel *l* a été obtenu en effet à partir de matières premières moins pures que celles qui nous ont servi à la préparation de l'isomère *d* (p. 48). Dans ces conditions, la solution saturée de sel d'argent *l* contiendrait une quantité globale de sel, plus grande que dans le cas d'une substance pure et la conductibilité augmenterait.

L'augmentation que nous avons observée effectivement est donc imputable à une impureté du sel d'argent.

Ainsi, les faibles écarts de solubilité et de conductibilité que présentent les tartrates d'argent *d* et *l* n'infirment pas la loi de l'identité des propriétés de deux inverses optiques.

La solubilité des différents tartrates d'argent étant déterminée, nous procéderons, dans une deuxième série d'expériences, à la comparaison des ions tartriques entre eux. Mais dans cette étude nous ne comparerons pas directement les tartrates *d* et *l* l'un à l'autre. Pour éviter de mettre en présence les inverses optiques

qui peuvent se combiner, et afin d'opérer avec une phase solide constituée par le moins soluble des sels tartriques, nous ferons la comparaison projetée en déterminant la solubilité du racémate d'argent dans l'eau, additionnée successivement des quatre tartrates de sodium isomères. Le tableau suivant contient les résultats obtenus dans cette étude.

**SOLUBILITÉ DU RACÉMATE D'ARGENT**

**dans l'eau pure et dans l'eau additionnée des différents tartrates de sodium à 25°.**

Les opérations ont été conduites ainsi que nous l'avons indiqué dans le tableau précédent.

Solvants :

**Eau pure** . . . . . Solubilité $= 5{,}60.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + racémate Na** $V = 128\ \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 25,0cm³ SGNK (1) ; 2e » 25,0 » } Solubilité $= 4{,}43.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + tartrate Na** *d* $V = 128\ \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1er flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 27,25cm³ SGNK (1) ; 2e » 27,25 » } $s = 4{,}828$

2e flacon de sat. { 1er » 26,8 cm³ SGNK (2) ; 2e » 26,9 » } $s = 4{,}837$

$= 4{,}83.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + tartrate Na** *l* $V = 128\ \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1er flacon de sat. { 1er prélèv. ↦ 28,0cm³ SGNK (1) ; 2e » 27,7 (*) » } Solubilité $= 4{,}92.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

(*) Pour calculer la moyenne nous avons affecté du coefficient 2 le résultat fourni par le deuxième prélèvement.

**Tableau récapitulatif.**

| SOLUBILITÉ DU RACÉMATE D'ARGENT A 25° DANS : | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau pure | $5{,}60.\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | = | 178,6 | $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | = | 2,038 | $\frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ |
| » + Racémate Na $V = 128\ \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | 4,43 | » | 225,7 | » | | 1,612 | » |
| » + Tartrate *d* » » | 4,83 | » | 207,0 | » | | 1,758 | » |
| » + Tartrate *l* » » | 4,92 | » | 203,2 | » | | 1,790 | » |

Il résulte de l'examen du tableau que :

1° La solubilité du racémate d'argent diminue d'une part, en présence de racémate de sodium; d'autre part, en présence de tartrate de sodium droit ou gauche;

2° La diminution de solubilité du racémate d'argent est plus grande, sous l'influence du racémate, qu'en présence d'une quantité équivalente de tartrate droit ou gauche.

De même que nous avons trouvé une différence entre les solubilités des tartrates d'argent *d* et *l*, de même nous trouvons une différence entre les effets produits par les deux tartrates de sodium isomères. Mais cet écart est assez faible pour être imputable, comme le premier, à des erreurs d'expérience (Voir p. 52).

**Interprétation des résultats.** — Raoult ayant montré, par des mesures cryoscopiques, qu'en solution suffisamment diluée, un racémate est dissocié en ses composants actifs, il en résulte que les tartrates *d* et *l* ne peuvent être considérés comme homoioniques, car, s'ils l'étaient, des quantités équivalentes de racémate et de tartrate de sodium présenteraient les mêmes actions ioniques; en particulier, les deux isomères agiraient de même sur la solubilité du racémate d'argent. Or, l'expérience indique, entre l'action des deux sels, une différence d'environ 8 %. Donc, les *tartrates* d *et* l *se comportent en solution comme des sels hétéroioniques* (1).

Nous considérons cette conclusion comme importante par elle-même et aussi parce qu'elle permet de donner une explication simple des équilibres entre composés tartriques.

En présence de tartrate de sodium *d* à une concentration *c*, la diminution de solubilité qu'on observe pour le racémate d'argent, résulte de l'action homoionique du tartrate de sodium *d* à la concentration *c*, sur le tartrate d'argent *d*, l'un des produits de dissociation du racémate.

---

Raoult, *Z. Ph. Ch.*, 1887, 1, p. 186.

(1) Inversement, si nous admettons *a priori* que les isomères tartriques sont hétéroioniques, la diminution de solubilité du racémate d'argent en présence de tartrate de sodium permet de conclure à la dissociation du racémate.

Au contraire, en présence de racémate de sodium à la même concentration $c$, la diminution de solubilité du racémate d'argent résulte, d'une part, de l'action du tartrate de sodium $d$ à la concentration $\frac{c}{2}$ sur le tartrate d'argent $d$; d'autre part, de l'action du tartrate de sodium $l$ à la concentration $\frac{c}{2}$ sur le tartrate d'argent $l$.

Cette manière d'envisager le phénomène est d'autant plus suggestive qu'elle permet de prévoir lequel des deux sels de sodium isomères aura l'action la plus grande. En effet, lorsque le racémate de sodium influence le racémate d'argent, deux couples de sels homoioniques se trouvent en présence. Le premier couple est formé des tartrates $d$ de sodium et d'argent, le second est formé des deux sels tartriques $l$. Au contraire, le tartrate de sodium $d$ en présence de racémate ne peut donner qu'un seul couple de sels homoioniques. Dans ces conditions, le racémate de sodium doit avoir *a priori* plus d'influence que le tartrate. L'expérience nous a donné effectivement des résultats dans ce sens.

Ainsi, les faits observés nous conduisent. d'une part, à considérer les sels tartriques comme hétéroioniques, malgré l'identité de toutes les propriétés des isomères optiques; d'autre part, ils offrent une véritable méthode de différenciation des tartrates $d$ et $l$.

Nous insistons sur cette propriété différentielle, car on considère en général que les isomères optiques se différencient uniquement par la disposition des facettes hémiédriques ou le sens des propriétés, d'ailleurs peu nombreuses, telles que le pouvoir rotatoire et la piézo-électricité.

Cependant il ne faut pas perdre de vue qu'on peut distinguer les isomères optiques par toutes les propriétés servant de base au dédoublement des racémiques.

Or, ces propriétés sont caractérisées parce qu'elles supposent la mise en jeu d'un agent dissymétrique.

Ainsi, dans le cas des solubilités différentes que l'on observe pour les sels d'acides isomères optiques, combinés à une même base *active*, cette base active constitue l'agent dissymétrique.

De même, dans le cas des toxicités différentes de certains isomères optiques ou des vitesses de destruction différentes par les microorganismes, on peut trouver des agents chimiques dissymétriques dans les milieux formant les organismes vivants (1) qui sont en jeu.

Nous pensons que la différenciation des isomères tartriques par comparaison homoionique des tartrates entre eux, est un cas particulier de la différenciation par un agent dissymétrique en général. L'agent dissymétrique serait constitué, dans la méthode homoionique, par la molécule tartrique elle-même.

**Résumé et conclusion.** — Nous avons vérifié d'abord que les rotations spécifiques et les solubilités des composés tartriques *d* et *l* sont égales, aux erreurs expérimentales près.

Puis nous avons constaté que la solubilité du racémate d'argent diminue en présence de racémate de sodium et aussi en présence de tartrate de sodium, et, du fait qu'une certaine quantité de racémate de sodium diminue la solubilité du racémate d'argent, plus que ne le fait une quantité équivalente de tartrate de sodium *d* ou *l*, nous avons conclu que les tartrates *d* et *l* ne sont pas homoioniques. Malgré l'identité de toutes leurs propriétés, les ions tartriques *d* et *l* sont des individus chimiques différents qui se différencient nettement dans les équilibres ioniques étudiés.

Cette différenciation des isomères optiques, par les variations de solubilité, peut être considérée comme un cas particulier de la différenciation des isomères par la mise en jeu d'un agent dissymétrique, qui serait constitué ici par la molécule tartrique elle-même.

Incidemment, nous avons fait remarquer qu'en admettant *a priori* la sensibilité de la méthode homoionique, on avait, dans le fait de la diminution de solubilité du racémate d'argent en présence de tartrate de sodium, une preuve de la dissociation du racémate en ses deux composants actifs.

---

*Réf.*, Béhal, *Chim. org.*, 1901, I, p. 138.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En milieu peu concentré, la méthode des variations de solubilité permet de comparer la constitution de deux corps *dissous*, c'est-à-dire la constitution des ions émis par ces corps.

Nous avons constaté, en effet, que des ions isomères se différencient nettement par cette méthode.

Ainsi l'ion butyrique normal diminue la solubilité du butyrate d'argent normal, tandis que l'ion isobutyrique n'a pas d'action sensible.

De même, l'ion paratoluique agit sur le paratoluylate d'argent en diminuant sa solubilité, tandis que les ions ortho et métatoluiques sont pratiquement sans effet.

Même les ions tartriques *d* et *l*, qui sont aussi semblables que possible, se différencient par cette méthode.

Elle présente donc suffisamment de sensibilité pour servir de méthode d'investigation.

Nous l'avons appliquée, dans la suite, à l'étude de la constitution des pseudo-acides.

## CHAPITRE II

# ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES

---

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les *équilibres en système dissous* en utilisant la méthode des variations de solubilité.

Nous avons continué nos recherches par une méthode électrique, basée sur l'étude de la conductibilité des mélanges d'électrolytes.

Le principe de cette méthode a été indiqué par Bouty et par Arrhenius. Il consiste dans le calcul de la conductibilité d'un mélange d'électrolytes en fonction des conductibilités des composants.

Le problème général, qui a tenté un grand nombre de chimistes, est trop complexe pour conduire à une méthode d'investigation simple. Aussi avons-nous adopté un point de vue moins strictement quantitatif, et à la base de notre étude nous avons placé la proposition suivante :

En solution diluée, si toute réaction est exclue au moment du mélange, la conductivité de celui-ci se calcule par une loi analogue à celle de Dalton (concernant les pressions gazeuses). Tout écart sensible qu'on observe entre la somme des conduc-

tivités (1) et la conductivité trouvée effectivement pour le mélange, est l'indice d'une réaction (2) entre les électrolytes mis en présence.

Pour justifier cette proposition, on invoque, en général, une analogie entre la conductibilité d'un mélange d'électrolytes et celle d'un conducteur métallique hétérogène.

Nous donnerons une démonstration plus précise, en nous appuyant sur les considérations théoriques qui forment la première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée aux recherches expérimentales et à l'interprétation des écarts observés entre la loi énoncée et les résultats d'expérience (3).

## PARTIE THÉORIQUE

Avant d'aborder l'étude des mélanges, nous rappellerons brièvement la suite des idées conduisant aux propositions fondamentales de la théorie des conductibilités.

Nous croyons utile de donner cette vue d'ensemble, parce qu'elle facilitera nos considérations théoriques sur les mélanges et fera mieux comprendre le but de nos recherches sur l'anomalie des bons électrolytes.

Pour les détails, nous renvoyons à l'ouvrage de P.-Th. Muller, *Lois fondamentales de l'électrochimie*, et à un travail de Palmaer, dont nous nous sommes largement inspiré.

Pour la nomenclature, nous nous sommes conformé le plus possible à celle des auteurs précédents et à celle du *Recueil de*

---

(1) Il s'agit de la somme des conductivités qu'aurait chacun des électrolytes, s'il occupait seul le volume du mélange.

(2) Nous appelons *réaction* tout changement du nombre ou de la nature des molécules au moment du mélange.

(3) Nous ferons remarquer que ces écarts sont d'autant plus fréquents que les corps *dissous* sont précisément dans les meilleures conditions pour réagir l'un sur l'autre.

Palmaer, *Z. für Elektroch.*, 1906, 12, p. 509.

*Constantes Physiques*, publié par la Société Française de Physique.

## DÉFINITIONS ET NOTATIONS

$V$ = *dilution.* C'est le volume de la solution contenant un éq. gr. de substance.

$\gamma$ = *coefficient d'ionisation.* C'est le pour-cent des molécules ionisées, divisé par 100.

$\varkappa = \frac{1}{\rho}$ = *conductivité ou conductance spécifique.* C'est l'inverse de la résistance spécifique $\rho$.

(Muller, *loc. cit.*, p. 41.)

$\Lambda = \varkappa V$ = *conductibilité équivalente.* Si $\varkappa$ est rapporté à 1 cm³ et si V est exprimé en litres, on a $\Lambda = 10^3 \varkappa V$.

(*Loc. cit.*, p. 49.)

$\Lambda_\infty$ ($\Lambda_0$) = *conductibilité équivalente limite.* C'est la conductibilité équivalente pour une dilution infinie (ou une concentration nulle).

(*Loc. cit.*, p. 51.)

$v_a$, $v_c$ = *vitesses absolues* de l'anion et du cation pour une dilution et un champ électrique donnés. Les rapports $\frac{v_a}{v_a + v_c}$ et $\frac{v_c}{v_a + v_c}$ sont les *nombres de transport*, directement accessibles à l'expérience grâce à la relation de Hittorf.

(*Loc. cit.*, p. 27.)

$u_a$, $u_c$ = vitesses absolues pour une dilution infinie.

$k_a$, $k_c$ = *mobilités* de l'anion et du cation dans les conditions de dilution de l'expérience.

$l_a$, $l_c$ = mobilités pour une dilution infinie, caractéristiques de la nature des ions.

(*Loc. cit.*, p. 54.)

$E$ = chute du potentiel par centimètre.

## RELATIONS FONDAMENTALES

Établissons entre deux sections parallèles, prises au sein d'une solution d'un électrolyte, une différence de potentiel de E volts par centimètre. Le courant passe. Évaluons la quantité d'élec-

tricité $q$, traversant pendant le temps $t$ une section de surface $s$, perpendiculaire aux lignes de courant.

En nous bornant au cas simple d'un électrolyte binaire, nous pouvons considérer, avec Palmaer, que pendant le temps $t$ le nombre d'anions traversant la section est

$$v_a \frac{\gamma}{V} st.$$

Pendant le même temps, le nombre de cations passant en sens inverse est :

$$v_c \frac{\gamma}{V} st.$$

Ce sont les ions contenus dans des cylindres de base $s$ et de hauteurs respectives $v_a t$ et $v_c t$. Or, chaque ion transporte $\pm$ F coulombs. Le déplacement des ions détermine donc un double transport, en sens inverse, d'électricités de signe contraire. L'effet produit est le même que celui qui résulterait du transport, dans un sens unique, d'une quantité d'électricité positive égale à :

$$q = \mathrm{F}\,(v_a + v_c)\frac{\gamma}{V} st.$$

$v_a$ et $v_c$ sont les vitesses absolues des ions. Elles dépendent des conditions de l'expérience, c'est-à-dire du champ électrique, de la dilution et de la nature des ions.

On peut établir une relation analogue à la précédente, en admettant *a priori* que $q$ est proportionnel à la surface $s$, au temps $t$ et à la chute de potentiel par centimètre E. Cela revient à admettre, pour le passage de l'électricité à travers un électrolyte, la loi élémentaire que Fourier admet pour le passage de la chaleur à travers une barre. Cette généralisation nous paraît justifiée, au moins en partie, par le fait que l'intégration de la relation élémentaire donne la loi d'Ohm, vérifiable pour les conducteurs électrolytiques comme pour les conducteurs métalliques.

La quantité d'électricité qui passe, étant en outre propor-

tionnelle au nombre d'ions qui se présentent au passage, est proportionnelle à la concentration ionique et par suite à $\frac{\gamma}{V}$. On a donc :

$$q = k \frac{\gamma}{V} \mathrm{E}st.$$

ou, plus explicitement, comme dans le premier cas :

$$q = (k_a + k_c) \frac{\gamma}{V} \mathrm{E}st.$$

$k_a$ et $k_c$ sont des constantes, indépendantes de E, caractérisant la facilité de déplacement de l'anion et du cation. Ces constantes peuvent dépendre de V, mais, en solution de dilution infinie, elles ont une valeur déterminée par la nature seule des ions. On les appelle *mobilité* de l'anion et du cation. La comparaison des deux expressions de $q$ nous donne d'ailleurs :

$$v = k \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{F}}.$$

La mobilité des ions est donc proportionnelle à leur vitesse absolue; et la mobilité est égale à la vitesse dans un champ égal à l'unité (à un facteur constant près).

De ces relations nous pouvons déduire simplement celles qui nous seront utiles dans la suite.

L'intensité débit, ou quantité d'électricité passant à travers la section $s$ pendant l'unité de temps, est égale à :

$$i = (k_a + k_c) \frac{\gamma}{V} \mathrm{E}s ;$$

E étant la chute de potentiel par unité de longueur, si l'on fait $s = 1$, on a :

$$\mathrm{E} = i\rho = i\frac{1}{\varkappa},$$

donc

$$\varkappa = (k_a + k_c) \frac{\gamma}{V}$$

et comme la conductivité équivalente est par définition

$$\Lambda = \varkappa V,$$

on a :

$$\Lambda = (k_a + k_c)\,\gamma.$$

Quand la dilution augmente, $\Lambda$ augmente et tend vers une limite $\Lambda_\infty$ qui est atteinte quand le coefficient d'ionisation est égal à 1. Alors les mobilités $k_a$ et $k_c$ ont respectivement pour valeurs $l_a$ et $l_c$, donc :

$$\Lambda \infty = l_a + l_c,$$

d'où :

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda \infty} \frac{l_a + l_c}{k_a + k_c}.$$

Or les vitesses sont proportionnelles aux mobilités, donc la relation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda \infty} \frac{u_a + u_c}{v_a + v_c}$$

en désignant par $v_a$ et $v_c$ les vitesses ioniques à la dilution V et par $u_a$ et $u_c$ les vitesses limites de l'anion et du cation à une dilution infinie.

Telles sont les relations que nous considérerons le plus souvent au cours de nos recherches.

## CONDUCTIBILITÉ D'UN MÉLANGE D'ÉLECTROLYTES

A l'aide des relations rappelées plus haut, nous pouvons trouver l'expression de la conductivité d'un mélange en fonction de la conductivité des électrolytes composants.

Soit une solution d'un électrolyte (1) de dilution $V_1$ et de coefficient d'ionisation $\gamma_1$ et une solution d'un électrolyte (2) de dilution $V_2$ et de coefficient d'ionisation $\gamma_2$.

Mélangeons des volumes $a_1$ de (1) et $a_2$ de (2). Dans le mélange, la dilution de l'électrolyte (1) est $V_1 \frac{a_1 + a_2}{a_1}$, celle de l'électrolyte (2) est $V_2 \frac{a_1 + a_2}{a_2}$.

Appelons :

$\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ les conductivités des électrolytes primitifs (1) et (2);
$\varkappa'_1$ (ou $\varkappa'_2$) la conductivité qu'aurait l'électrolyte (1) [ou (2)] s'il occupait seul le volume du mélange;
$\varkappa''_1$ (ou $\varkappa''_2$) la conductivité qu'aurait l'électrolyte (1) [ou (2)] considéré seul dans les conditions de dilution et d'ionisation où il se trouve dans le mélange;
$\varkappa$ la conductivité du mélange.

Désignons par $q$ et $i$, affectés des mêmes indices, les quantités d'électricité et les intensités correspondantes.

Avec ces notations, le problème que nous nous proposons, revient à exprimer $\varkappa$ en fonction de $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ ou de $\varkappa'_1$ et $\varkappa'_2$ ou de $\varkappa''_1$ et $\varkappa''_2$.

Nous avons vu que $\varkappa = \frac{i}{E}$. Or, pour $t = 1$, on a $i = q$, donc $\varkappa = \frac{q}{E}$, c'est-à-dire $\varkappa = q$ à un facteur constant près. Aux relations homogènes en $q$ correspondent donc les mêmes relations en $\varkappa$. Les expressions en $q$ étant plus suggestives que celles qui contiennent $\varkappa$, nous établirons de préférence les premières et nous en déduirons les secondes par analogie.

La quantité d'électricité $q$ traversant une section d'un mélange d'électrolytes peut être considérée, d'une façon *générale*, comme la somme des quantités d'électricité $q''_1$ transportée par les ions de l'électrolyte (1) et $q''_2$ transportée par les ions de l'électrolyte (2) :

$$q = q''_1 + q''_2,$$

les ions étant considérés dans les conditions où ils se trouvent effectivement dans le mélange.

En exprimant les quantités d'électricité $q''$ à l'aide de la relation démontrée p. 62 et en supprimant E, $s$ et $t$ qu'on peut poser égal à 1, on obtient la relation générale :

$$q = (k_a + k_c)_1 \frac{\gamma''_1}{V_1 \frac{a_1 + a_2}{a_1}} + (k_a + k_c)_2 \frac{\gamma''_2}{V_2 \frac{a_1 + a_2}{a_1}}.$$

En général, le coefficient d'ionisation $\gamma''$, que possède réellement un sel dans un mélange, est différent du coefficient d'ionisation $\gamma'$ qu'aurait le sel s'il était considéré seul à la dilution qu'il a dans le mélange. La différence provient d'actions homoioniques, résultant d'homoionie primitive ou d'homoionie créée par une double décomposition préalable. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

Dans certaines conditions cependant, l'action homoionique est nulle; dans d'autres, les coefficients d'ionisation primitifs restent invariables lors du mélange.

Dans ces deux cas la relation générale se simplifie comme nous allons le montrer.

I. — S'il n'y a pas d'action homoionique, on a

$$\gamma''_1 = \gamma'_1 \qquad \gamma''_2 = \gamma'_2$$

et si l'on suppose les mobilités des ions invariables, la relation générale devient :

$$q = (k_a + k_c)_1 \frac{\gamma'_1}{V_1 \frac{a_1 + a_2}{a_1}} + (k_a + k_c)_2 \frac{\gamma'_2}{V_2 \frac{a_1 + a_2}{a_2}}.$$

c'est-à-dire :

$$q = q'_1 + q'_2,$$

donc :

$$\varkappa = \varkappa'_1 + \varkappa'_2.$$

Donc : si l'on suppose les mobilités invariables et s'il n'y a pas d'*action* homoionique, la conductivité d'un mélange d'électro-

lytes est égal à la somme des conductivités qu'aurait chacun des électrolytes s'il occupait seul le volume du mélange.

Cette relation est analogue à celle qu'a énoncée Dalton pour la pression d'un mélange gazeux.

II. — Supposons que, lorsqu'on mélange les électrolytes, les coefficients d'ionisation primitifs ne changent pas (1), c'est-à-dire que :

$$\gamma''_1 = \gamma_1 \qquad \gamma''_2 = \gamma_2.$$

Dans ces conditions, la relation générale devient :

$$q = (k_a + k_c)_1 \frac{\gamma_1}{V_1 \frac{a_1 + a_2}{a_1}} + (k_a + k_c)_2 \frac{\gamma_2}{V_2 \frac{a_1 + a_2}{a_2}}.$$

Or

$$(k_a + k_c) \frac{\gamma}{V} = q,$$

donc

$$q = q_1 \frac{a_1}{a_1 + a_2} + q_2 \frac{a_2}{a_1 + a_2}$$

et

$$\varkappa = \varkappa_1 \frac{a_1}{a_1 + a_2} + \varkappa_2 \frac{a_2}{a_1 + a_2},$$

d'où

$$\varkappa (a_1 + a_2) = \varkappa_1 a_1 + \varkappa_2 a_2.$$

Cette relation donne la conductivité d'un mélange d'électrolytes en fonction des conductivités *primitives* des solutions qu'on mélange, à condition que les mobilités restent invariables et que les coefficients d'ionisation des électrolytes ne changent pas au moment du mélange.

---

(1) Quand on mélange deux solutions de deux électrolytes homoioniques, chaque solution se trouve diluée ; pour cette raison le coefficient d'ionisation des électrolytes tend à augmenter, mais par action homoionique il tend à diminuer. L'un ou l'autre des effets peut l'emporter et il peut y avoir compensation (Voir Étude sur le cyanacétate de sodium).

Il résulte de là que dans l'étude de la conductibilité d'un mélange d'électrolytes, on peut se placer à deux points de vue qu'il est essentiel de ne pas confondre :

On peut comparer la conductivité du mélange à la somme des conductivités qu'aurait chacun des électrolytes, s'il occupait seul le volume final.

On peut aussi comparer la conductivité du mélange aux conductivités des solutions primitives.

Suivant le but qu'on se propose dans cette étude, on peut se servir de l'un ou l'autre des termes de comparaison.

Nous avons adopté le premier dans nos recherches du chapitre suivant; au contraire, nous avons considéré le deuxième dans une étude du cyanacétate de sodium.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce travail, nous comparerons la conductivité de différents mélanges d'électrolytes à la somme des conductivités qu'aurait chacun des constituants, s'il occupait seul le volume du mélange (1) et nous interpréterons, dans chaque cas particulier, les écarts qui peuvent se présenter entre les conductivités trouvées et calculées.

Nous considérerons successivement des mélanges en système homogène et des mélanges en système hétérogène; en d'autres termes, nous étudierons des équilibres auxquels prennent part uniquement des corps dissous et des équilibres dans lesquels interviennent des corps se trouvant en partie à l'état dissous, en partie à l'état solide.

En ce qui concerne la technique utilisée, nous nous bornerons à indiquer que les substances étudiées étaient pour la plupart des produits purs qui avaient été préparés et analysés lors de nos recherches sur les variations de solubilité.

(1) Pour abréger, nous désignerons cette somme simplement par « somme des conductivités ».

Les solutions titrées ont été obtenues et les conductibilités ont été mesurées suivant les modes opératoires exposés précédemment (p. 29 et p. 27).

Pour la manière dont nous avons effectué la dilution et le mélange des solutions, nous renvoyons à une étude du cyanacétate de sodium décrite plus loin (p. 125).

## SYSTÈMES HOMOGÈNES

Pour comparer, en système homogène, la conductivité d'un mélange de deux électrolytes à la somme des conductivités des constituants (1), nous opérons de la façon suivante :

Nous préparons (pour obtenir, par exemple, les nombres de la première expérience consignée dans le tableau, p. 70) une solution de NaCl et une solution de KCl, chacune à la dilution 128.

Puis, d'une part, nous mélangeons ces deux solutions volume à volume; d'autre part, nous les diluons par addition de leur volume d'eau.

Nous obtenons ainsi trois nouvelles solutions; la première est formée d'un mélange de NaCl et de KCl contenant chacun des sels à la dilution 256; la deuxième solution et la troisième renferment séparément chacun des électrolytes du mélange à la dilution 256 qu'ils ont dans le mélange.

En déterminant la conductivité de ces trois solutions, nous obtenons, d'une part la conductivité du mélange que nous désignerons par $\varkappa$ TROUVÉ, d'autre part les conductivités $\varkappa$ NaCl et $\varkappa$ KCl qu'aurait chacun des électrolytes du mélange, s'il occupait seul le volume du mélange; nous représenterons par $\varkappa$ CALCULÉ la somme de ces deux conductivités.

Dans les tableaux, nous consignerons pour chaque expérience les quatre valeurs précédentes de $\varkappa$ et, en plus, les résultats de la comparaison entre les $\varkappa$ trouvés et calculés.

Nous avons étudié de cette façon des mélanges renfermant deux bons électrolytes et des mélanges contenant un bon et un demi-électrolyte.

---

(1) Voir note, page 67.

**1° Mélanges de deux bons électrolytes.** — Les mélanges considérés sont formés de sels ayant un ion commun (NaCl + KCl) ou de sels dérivés d'ions différents (NaCl + $KNO_3$). Ces substances ont été considérées successivement en solution diluée et en solution plus concentrée. Enfin, après les sels précédents, qui dérivent d'acides forts et de bases fortes, nous avons étudié le cas d'un mélange, contenant un sel ($CH_3CO_2Ag$) formé d'un acide et d'une base faibles.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.

TABLEAUX

## MÉLANGES DE SELS DISSOUS

| DILUTION DES CONSTITUANTS dans le mélange | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Solutions diluées** | | |
| **NaCl** V = 256 **KCl** V = 256 $\frac{l.}{éq.\ gr.}$ | $\varkappa$ NaCl = $4,799.10^{-4}$ $\frac{1}{ohm\ cm}$ | |
| | $\varkappa$ KCl = 5,685 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 10,484 » » | — 1,85 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 10,290 » » | |
| » V = 256 **$KNO_3$** V = 256 » | $\varkappa$ NaCl = 4,799 » » | |
| | $\varkappa$ $NO_3K$ = 5,518 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 10,317 » » | — 2,20 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 10,090 » » | |
| **Solutions plus concentrées** | | |
| » V = 32 **KCl** V = 32 $\frac{l.}{éq.\ gr.}$ | $\varkappa$ NaCl = $3,576.10^{-3}$ » | |
| | $\varkappa$ KCl = 4,248 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 7,824 » » | — 3,7 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 7,534 » » | |
| » V = 32 **$KNO_3$** V = 32 » | $\varkappa$ NaCl = 3,585 » » | |
| | $\varkappa$ $KNO_3$ = 4,199 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 7,684 » » | — 3,9 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 7,384 » » | |

## MÉLANGES

### Acétate d'argent + Acétate de sodium

| DILUTION DES CONSTITUANTS dans le mélange | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Sel Ag** V = 256 **Sel Na** V = 256 $\frac{l.}{éq.\ gr.}$ | $\varkappa$ sel Ag = $3,811.10^{-4}$ $\frac{1}{ohm\ cm}$ | |
| | $\varkappa$ sel Na = 3,398 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 7,209 » » | — 2,57 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 7,024 » » | |
| » V = 512 » V = 256 » | $\varkappa$ sel Ag = 1,958 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 3,398 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 5,356 » » | — 2,24 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 5,236 » » | |
| » V = 512 » V = 512 » | $\varkappa$ sel Ag = 1,958 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 1,734 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 3,692 » » | — 2,17 % |
| | $\varkappa$ trouvé = 3,612 » » | |

A l'examen de ces tableaux, nous constatons d'abord que les différences entre les $\varkappa$ calculés et trouvés sont du même ordre de grandeur, que les sels étudiés soient formés d'acides forts et de bases fortes ou d'acides et de bases faibles.

Nous voyons de plus que, comparées aux résultats obtenus avec d'autres substances, les différences observées entre les $\varkappa$ sont petites, surtout en solution diluée.

Ces faibles écarts sont imputables à des actions homoioniques, non seulement dans les cas où les sels mélangés ont un ion commun, mais encore dans ceux où les sels mis en présence ont des ions différents. Dans le premier cas, l'action résulte d'une *homoionie primitive*, dans le deuxième cas, elle résulte d'une *homoionie corrélative d'une double décomposition.*

*Homoionie primitive.* — Lorsqu'on dissout dans l'eau deux substances ayant un ion commun, il y a homoionie par définition. Mais l'*effet* que détermine cette homoionie est variable suivant les substances considérées. Dans le cas de bons électrolytes, tels que les sels étudiés, l'action est faible. Les expériences précédentes nous l'ont montré et on peut s'en rendre compte par le calcul suivant :

Avec les notations indiquées p. 64, l'action homoionique peut se mesurer par le rapport :

$$\frac{\varkappa - (\varkappa_1' + \varkappa_2')}{\varkappa_1' + \varkappa_2'}.$$

Nous en calculerons les valeurs dans le cas particulier où les deux électrolytes en présence ont non seulement un ion, mais les deux ions communs; c'est-à-dire que nous considérerons le cas où l'on mélange deux solutions contenant la même substance. Nous supposerons, par exemple, que l'on additionne à 1 litre d'une solution de dilution V le même volume d'une solution identique. On obtient ainsi 2 litres d'une solution possédant encore la dilution V.

S'il ne se produisait pas d'action homoionique dans le mélange, la solution obtenue aurait une conductivité égale à :

$$(\varkappa_{2v} + \varkappa_{2v}).$$

Or on trouve $\varkappa_v$. Le rapport exprimant l'action homoionique est, dans ce cas :

$$\frac{\varkappa_v - 2\,\varkappa_{2v}}{2\,\varkappa_{2v}}.$$

On le calcule facilement à l'aide des relations rappelées plus haut

$$\Lambda = 10^3 \times V \quad , \qquad \gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

et de la relation d'Ostwald

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V} = K.$$

En remplaçant dans la dernière relation $\gamma$ par sa valeur tirée des deux premières, on obtient une équation du deuxième degré en $\varkappa$. Elle admet une racine positive en $\varkappa$ qui s'exprime en fonction de $\Lambda$, de K et de V. On peut donc calculer les valeurs de $\varkappa$ pour les différentes valeurs de V et en déduire le rapport

$$\frac{\varkappa_v - 2\,\varkappa_{2v}}{2\,\varkappa_{2v}}.$$

Dans le rapport, $\Lambda_\infty$ disparaît et il vient :

$$\frac{\varkappa_v - 2\,\varkappa_{2v}}{2\,\varkappa_{2v}} = \frac{1}{4}\left[\sqrt{KV+4} - \sqrt{KV}\right]\left[\sqrt{KV+4} + \sqrt{KV}\right] - 1$$

La différence relative des conductivités est donc fonction de KV seulement.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour KV = 1 | la différence est de | — 15,6 | % |
| » = 10 | » | — 4 | » |
| » = 100 | » | 0 | » |

Ainsi, la différence relative des $\varkappa$ diminue à mesure que la dilution augmente et que la constante de dissociation est plus grande. Pour un sel dont la constante est de l'ordre de grandeur de 0,1, la différence serait d'environ — 4 % pour une dilution de 100 litres.

Or le calcul précédent se rapporte à une *homoionie double*, dont l'effet est *a priori* supérieur à celui que déterminerait une *homoionie simple ;* donc, dans le deuxième cas, les différences des $\varkappa$ doivent être plus petites que dans le premier. Les expériences précédentes nous ont montré effectivement que ces différences sont inférieures à —4 %.

*Homoionie résultant d'une double décomposition.* — Lorsque, dans une solution, on met en présence deux sels hétéroioniques, il se produit dans tous les cas une double décomposition (Voir p. 13). Ainsi NaCl en présence de $KNO_3$ donne une certaine quantité de KCl et de $NaNO_3$. Ces quatre sels sont fortement ionisés en solution diluée, mais un certain nombre des différentes molécules neutres n'en existe pas moins. Il en résulte que la solution contient les quatre couples homoioniques

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaCl | $KNO_3$ | KCl | $NaNO_3$ |
| $NaNO_3$ | KCl | NaCl | $KNO_3$ |

bien qu'elle ait été obtenue à partir de deux sels n'ayant pas d'ion commun. On pourra donc observer des *effets* homoioniques même dans des solutions préparées à l'aide de sels formés d'ions différents.

Nous remarquerons de plus que l'homoionie primitive est déterminée par un seul couple homoionique, tandis que celle qui résulte d'une double décomposition est formée de quatre couples. Donc, l'effet homoionique dans le deuxième cas doit être plus grand que celui qu'on observe dans le premier. C'est bien là ce qui résulte de l'examen des tableaux. En effet, non seulement on a trouvé des différences de $\varkappa$ dans les mélanges obtenus à partir de deux sels *hétéroioniques*, mais encore on constate que ces différences sont un peu plus grandes que celles que présentent des mélanges analogues de sels *homoioniques* (1).

(1) La différence des $\varkappa$ sera d'autant plus grande que les nouvelles molécules formées seront plus faiblement ionisées. Ainsi les écarts peuvent être considérables lors du déplacement d'un acide faible par un acide fort et dans le cas de la neutralisation où il se forme des molécules d'eau.

*En résumé*, la conductivité d'un mélange de deux bons électrolytes en solution diluée, diffère peu de la somme des conductivités qu'aurait chacun des composants s'il occupait seul le volume du mélange.

Cependant, la somme est toujours légèrement inférieure à la conductivité que donne l'expérience, qu'il s'agisse de sels homoioniques ou de sels hétéroioniques.

Dans les deux cas, la différence des conductivités est imputable à une action homoionique : dans le premier cas, les ions communs sont ceux des substances que l'on mélange; dans le deuxième cas, l'homoionie résulte d'une double décomposition entre les sels hétéroioniques mis en présence.

**2° Mélanges contenant un bon et un demi-électrolyte.** — Nous étudierons d'abord des mélanges *homoioniques* d'acide cyanacétique et de cyanacétate de sodium à différentes dilutions.

Puis nous considérerons des mélanges *hétéroioniques* formés d'acide métatoluique auquel on ajoute, d'une part, du paratoluylate de sodium (1), d'autre part, du chlorure de sodium.

Nous terminerons par l'étude de mélanges d'acide acétique et de butyrate de sodium ou d'acide acétique et de nitrate de potassium.

Ces exemples ont été choisis de telle sorte que, dans les uns, les corps mis en présence puissent entrer en réaction et que, dans les autres, il n'y ait pas de réaction sensible.

Un mélange homoionique d'acide métatoluique et de métatoluylate de sodium sert de terme de comparaison.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

TABLEAUX

(1) Les dérivés méta et paratoluiques ne sont pas homoioniques d'après l'étude des variations de solubilité.

## MÉLANGES

### Acide cyanacétique + Cyanacétate de sodium

| DILUTION DES CONSTITUANTS dans le mélange | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Acide** V = 128 **Sel Na** V = 250 $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $\varkappa$ acide = 14,878.$10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| | $\varkappa$ sel Na = 3,521 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 18,399 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 14,440 » » | — 21,5 % |
| » » V = 300 » | $\varkappa$ acide = 14,878 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 2,941 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 17,819 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 14,415 » » | — 19,1 % |
| » » V = 350 » | $\varkappa$ acide = 14,878 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 2,537 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 17,415 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 14,435 » » | — 17,1 % |
| » » V = 400 » | $\varkappa$ acide = 14,878 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 2,231 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 17,109 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 14,394 » » | — 15,9 % |
| **Acide** V = 256 **Sel Na** V = 400 » | $\varkappa$ acide = 9,191 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 2,231 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 11,422 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 9,238 » » | — 19,1 % |
| » » V = 450 » | $\varkappa$ acide = 9,191 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 1,988 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 11,179 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 9,171 » » | — 18,0 % |
| » » V = 500 » | $\varkappa$ acide = 9,191 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 1,796 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 10,987 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 9,158 » » | — 16,6 % |
| » » V = 550 » | $\varkappa$ acide = 9,191 » » | |
| | $\varkappa$ sel Na = 1,62 » » | |
| | $\varkappa$ calculé = 10,811 » » | |
| | $\varkappa$ trouvé = 9,118 » » | — 15,6 % |

## MÉLANGES

### Acide métatoluique + Sels de sodium divers

| DILUTION DES CONSTITUANTS dans le mélange | | CONDUCTIVITÉS A 25° | | | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide m. toluique | V = 256 l. / éq. gr. (environ) | | | | |
| | | $\varkappa$ acide = 1,335.10$^{-4}$ | 1 / ohm cm | | |
| + m. toluylate Na | V = 512 » | $\varkappa$ sel Na = 1,505 | » | » | |
| | | $\varkappa$ calculé = 2,840 | » | » | — 37,6 % |
| | | $\varkappa$ trouvé = 1,772 | » | » | |
| | | $\varkappa$ acide = 1,335 | » | » | |
| + p. toluylate Na | V = 512 » | $\varkappa$ sel Na = 1,514 | » | » | |
| | | $\varkappa$ calculé = 2,849 | » | » | — 38,4 % |
| | | $\varkappa$ trouvé = 1,093 | » | » | |
| | | $\varkappa$ acide = 1,335 | » | » | |
| + NaCl | V = 512 » | $\varkappa$ sel Na = 2,435 | » | » | |
| | | $\varkappa$ calculé = 3,770 | » | » | — 0,11 % |
| | | $\varkappa$ trouvé = 3,766 | » | » | |

## MÉLANGES

### Acide acétique + Sels de Na ou de K

| DILUTION DES CONSTITUANTS dans le mélange | | CONDUCTIVITÉS A 25° | | | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide acétique | V = 256 l. / éq. gr. (environ) | | | | |
| | | $\varkappa$ acide = 1,003.10$^{-4}$ | 1 / ohm cm | | |
| + butyrate Na | V = 512 » | $\varkappa$ sel Na = 1,607 | » | » | |
| | | $\varkappa$ calculé = 2,610 | » | » | — 29,5 % |
| | | $\varkappa$ trouvé = 1,835 | » | » | |
| | | $\varkappa$ acide = 1,003 | » | » | |
| + $NO_3K$ | V = 512 » | $\varkappa$ sel K = 2,670 | » | » | |
| | | $\varkappa$ calculé = 3,673 | » | » | — 0,81 % |
| | | $\varkappa$ trouvé = 3,642 | » | » | |

*Il ressort de ces tableaux* que la conductivité d'un mélange contenant un bon et un demi-électrolyte en solution diluée, est égale à la somme des conductivités (1), à condition toutefois que les substances mises en présence soient hétéroioniques et qu'elles n'aient pas d'action sensible l'une sur l'autre (acide métatoluique + NaCl; acide acétique + $KNO_3$).

Au contraire, on constate entre les conductivités trouvées et calculées une différence très nette, quand les substances en présence dans le mélange sont homoioniques. Ce résultat s'observe, que l'homoionie soit primitive ou qu'elle résulte d'une double décomposition et, dans le deuxième cas, l'effet homoionique est plus grand que dans le premier, ainsi que nous l'avons déjà remarqué précédemment.

## SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

Pour effectuer en système hétérogène les comparaisons correspondantes à celles que nous avons opérées en système homogène, nous procéderons de la façon suivante :

Nous déterminerons d'abord la conductivité des solvants, dont l'un est formé d'eau pure, l'autre d'une solution contenant en général un sel de sodium. Puis nous saturerons les deux solvants d'un sel d'argent peu soluble et nous mesurerons la conductivité des solutions saturées.

Nous désignerons par $\varkappa$ TROUVÉ la conductivité trouvée pour la solution de sel de sodium saturée de sel d'argent, et par $\varkappa$ CALCULÉ la somme des conductivités du solvant et de la solution saturée de sel d'argent dans l'eau pure. Les deux parties de cette somme sont les conductivités que posséderaient les électrolytes, s'ils occupaient seuls le volume du mélange et s'il ne se produisait aucune action ionique au moment de la saturation.

---

(1) Voir note, p. 67.

En formant le rapport $\frac{\text{TROUVÉ} - \text{CALCULÉ}}{\text{CALCULÉ}}$, nous réalisons donc bien la comparaison annoncée.

Nous étudierons de cette façon les butyrates, paratoluylates, tartrates et racémates d'argent. Comme dans nos recherches sur les variations de solubilité, nous considérerons ces sels successivement en solutions saturées dans l'eau pure et dans l'eau additionnée de sels de sodium divers.

Dans les tableaux suivants qui résument ces expériences, $\varkappa$ SEL Ag représente la conductivité de la solution saturée de sel d'argent dans l'eau pure; $\varkappa$ SEL Na est la conductivité de la solution de sel de sodium qui sert de solvant; $\varkappa$ CALCULÉ et $\varkappa$ TROUVÉ ont les significations indiquées plus haut.

TABLEAUX

## SOLUTIONS SATURÉES DE BUTYRATE D'ARGENT A 25°

| SOLUTIONS | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 1{,}926.10^{-3}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution butyrate Na** $V = 64$ $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 1{,}926$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 1{,}183$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 3{,}109$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 2{,}500$ » » | $-19{,}6\,\%$ |
| **Solution isobutyrate Na** $V = 64$ »<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 1{,}926$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 1{,}182$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 3{,}108$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 2{,}922$ » » | $-5{,}9\,\%$ |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}001.10^{-3}$.

## SOLUTIONS SATURÉES DE PARATOLUYLATE D'ARGENT A 25°

| SOLUTIONS | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}52.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution o. toluylate Na** $V = 256$ $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}52$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 3{,}00$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 5{,}52$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 5{,}42$ » » | $-1{,}85\,\%$ |
| **Solution m. toluylate Na** $V = 256$ »<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}52$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 2{,}97$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 5{,}49$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 5{,}39$ » » | $-1{,}88\,\%$ |
| **Solution p. toluylate Na** $V = 256$ »<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}52$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 2{,}97$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 5{,}49$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 4{,}26$ » » | $-22{,}5\,\%$ |

REMARQUE. — Les conductivités que nous avons trouvées pour les toluylates de sodium sont intermédiaires entre celles d'Ostwald (voir KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Leitvermögen*, 1898, p. 169, et celles de SCHALLER, *Z. Ph. Ch.*, 1898, 25 p. 513).

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

## SOLUTIONS SATURÉES DE RACÉMATE D'ARGENT A 25°

| SOLUTIONS | | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | | $\varkappa$ sel Ag = $5{,}84.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution racémate Na**<br>Saturée de sel d'Ag. | $V = 128 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $\varkappa$ sel Ag = 5,84 » »<br>$\varkappa$ sel Na = 7,61 » »<br>$\varkappa$ calculé = 13,45 » »<br>$\varkappa$ trouvé = 11,46 » » | — 14,9 % |
| **Solution tartrate Na** *d*<br>Saturée de sel d'Ag. | V = 128 » | $\varkappa$ sel Ag = 5,84 » »<br>$\varkappa$ sel Na = 7,60 » »<br>$\varkappa$ calculé = 13,53 » »<br>$\varkappa$ trouvé = 11,93 » » | — 11,8 % |
| **Solution tartrate Na** *l*<br>Saturée de sel d'Ag. | V = 128 » | $\varkappa$ sel Ag = 5,84 » »<br>$\varkappa$ sel Na = 7,64 » »<br>$\varkappa$ calculé = 13,48 » »<br>$\varkappa$ trouvé = 11,92 » » | — 11,6 % |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

## SOLUTIONS SATURÉES DE TARTRATE D'ARGENT *D* A 25°

| SOLUTIONS | | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | | $\varkappa$ sel Ag = $9{,}90.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution tartrate Na** *d*<br>Saturée de sel d'Ag. | $V = 128 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $\varkappa$ sel Ag = 9,90 » »<br>$\varkappa$ sel Na = 7,65 » »<br>$\varkappa$ calculé = 17,55 » »<br>$\varkappa$ trouvé = 15,17 » » | — 13,6 % |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

## SOLUTIONS SATURÉES DE TARTRATE D'ARGENT *L* A 25°

| SOLUTIONS | | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | | $\varkappa$ sel Ag = $10{,}10.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution tartrate Na** *l*<br>Saturée de sel d'Ag. | $V = 128 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $\varkappa$ sel Ag = 10,10 » »<br>$\varkappa$ sel Na = 7,64 » »<br>$\varkappa$ calculé = 17,74 » »<br>$\varkappa$ trouvé = 15,29 » » | — 13,8 % |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

De l'examen de ces tableaux, il ressort que nous obtenons des différences considérables entre les conductivités trouvées et calculées, dans tous les cas où, dans une étude précédente, nous avons constaté une diminution notable de solubilité.

Il en résulte qu'en solution diluée, la conductibilité permet de déterminer les variations de solubilité d'un sel en présence d'un autre sel, et cela beaucoup plus simplement que la détermination directe des solubilités. La méthode est surtout pratique si l'on opère avec un vase à électrodes du type proposé par Böttger (p. 28) et elle est applicable non seulement aux solutions aqueuses, mais encore à toutes les solutions préparées à l'aide d'un solvant jouissant du pouvoir ionisant; il suffit que les sels en présence soient purs, que l'un d'eux soit soluble et l'autre peu soluble, pour qu'on puisse déterminer la solubilité du deuxième en présence du premier, tout en restant en système peu concentré.

De plus, la diminution de solubilité étant corrélative de l'homoionie des sels en présence, les nombres des tableaux confirment les résultats obtenus précédemment par l'étude des solubilités, à savoir que, malgré leurs propriétés voisines, deux ions isomères se comportent dans les équilibres ioniques comme des individus chimiques différents.

Ainsi, tandis qu'en système homogène la conductibilité ne permet pas de distinguer un couple de *sels* homoioniques d'un couple de sels hétéroioniques, au contraire, en système hétérogène, la méthode électrique est susceptible de déceler l'homoionie primitive grâce à la variation de solubilité.

D'ailleurs, nous avons appliqué le procédé avec succès à la différenciation des isonitrosocyanacétates de propyle normal et iso, isomères que nous éprouvions quelques difficultés à distinguer par les moyens habituels.

*En résumé*, la conductibilité des mélanges, en système hétérogène, permet de déterminer simplement si deux sels sont homoioniques. La méthode électrique peut donc servir à la comparaison de la constitution de deux *sels dissous*.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

**1° Dans un système homogène dilué contenant deux bons électrolytes,** *on ne peut pas caractériser l'homoionie primitive* par la méthode des conductibilités, telle que nous l'appliquons. En effet, la différence entre les $\varkappa$ *calculés* et *trouvés* est faible, que les substances en présence soient homoioniques ou non.

Une différence notable entre les $\varkappa$, ne pouvant provenir d'une homoionie primitive, est l'*indice d'une double décomposition* (1) qui a donné naissance à des molécules neutres peu ionisées.

**2° Dans un système homogène dilué contenant un bon et un demi-électrolyte,** une différence notable entre les $\varkappa$ *calculés* et *trouvés* peut provenir d'une homoionie primitive ou d'une homoionie créée par une double décomposition.

Donc, lorsqu'on observe une différence nette et si l'on est certain qu'il n'y a pas d'homoionie primitive, on peut conclure à une double décomposition; et inversement, si les corps en présence ne peuvent réagir, une grande différence entre les $\varkappa$ indique que les corps mis en présence sont homoioniques.

**3° Dans un système hétérogène peu concentré,** on peut déceler l'homoionie primitive, même entre deux bons électrolytes, grâce à la variation de solubilité.

---

(1) Si la formation de complexes est exclue.

## CHAPITRE III

### APPLICATION :

# ÉTUDE DES PSEUDO-ACIDES

---

### INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents nous avons vu que l'on peut différencier des ions isomères par l'étude des effets homoioniques.

Même les ions tartriques *d* et *l*, qui sont cependant aussi semblables que possible, se différencient par cette méthode.

Elle est donc suffisamment sensible pour servir de méthode d'investigation dans la comparaison des constitutions de deux corps *dissous*.

Nous l'appliquerons dans la suite pour comparer entre eux : un pseudo-acide, son sel de sodium et son sel d'argent.

Ainsi que nous l'avons indiqué au début de notre travail, cette comparaison est intéressante, car, d'une part, un *pseudo-acide* possède une autre constitution que son sel de *sodium;* d'autre part, il peut exister des différences de constitution entre un sel d'*argent* et un sel de *sodium*. C'est du moins ce qui semble résulter de la façon différente dont se comportent souvent ces deux sels vis-à-vis des iodures alcooliques.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous rappellerons quelques-unes des propriétés caractéristiques des iodures alcooliques et des pseudo-acides, en insistant en particulier sur celles qui ont donné naissance aux idées directrices de ce travail.

**Iodures alcooliques.** — Les iodures alcooliques, en réagissant sur les sels d'argent et sur les sels alcalins dérivés d'un même acide, conduisent, dans certains cas, à des produits de substitution différents (1).

On cite fréquemment l'exemple des cyanures de potassium et d'argent (2). Avec les iodures alcooliques, le sel de *potassium* donne un nitrile

$$R - C \equiv N$$

alors que le sel d'*argent* conduit à une carbylamine

$$R - N \equiv C$$

De même, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé *sodique* de la formanilide

$$C_6H_5 - NH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H$$

on obtient un éther à l'azote, tandis qu'il se forme un éther à l'oxygène quand on part du sel d'*argent* (3).

Pour expliquer ces réactions particulières, plusieurs hypothèses ont été émises :

La *première* consiste à admettre que les dérivés argentiques et et sodiques de certains acides puissent avoir des constitutions différentes.

La *deuxième* supposerait au contraire que les constitutions des deux sels sont identiques, mais que la réaction est différente suivant que l'on part de l'un ou l'autre des deux produits.

Dans une première phase de la réaction, les sels d'argent et les sels de sodium donneraient un même éther à l'oxygène, mais

---

(1) Pour les détails et la bibliographie, voir p. ex., Brunel et Acree, *Am. Ch. J.*, 1910, 43, p. 505.

(2) *Réf. :* Béhal, *Chim. org.*, 1901, I, p. 148; Richter, *Org. Chem.*, 1909, I, p. 269 et 310.

(3) *Réf. :* Richter, *Organische Chem.*, 1905, II, p. 88.

celui-ci se transposerait dans le cas d'un sel de sodium où l'on est obligé de chauffer, en général, pour provoquer la réaction.

Une *troisième* hypothèse serait plus conforme aux idées actuelles sur l'équilibre des formes tautomères (1); de plus, elle rendrait mieux compte du fait qu'on n'obtient pas en général un seul des éthers isomères purs, mais bien un mélange des deux, dans lequel il est possible seulement que l'un ou l'autre des isomères prédomine.

Cette hypothèse consiste à admettre :

1° Qu'un sel puisse être formé d'un mélange de deux sels tautomères, en équilibre l'un avec l'autre et susceptibles de réagir l'un et l'autre avec les iodures alcooliques;

2° Que, dans le sel d'argent, l'un des isomères puisse prédominer, tandis que l'autre prédominerait dans le sel alcalin.

Tel est le sens que nous attribuerons à l'hypothèse d'une constitution différente entre sels d'argent et sels de sodium.

Il existe donc un groupe d'acides dont les sels d'*argent* et de *sodium* semblent avoir des constitutions différentes.

Nous rappellerons qu'il existe un autre groupe d'acides, dont les sels de *sodium* ont une constitution autre que celle de l'*acide libre*. Ce groupe est constitué par les pseudo-acides.

**Pseudo-acides.** — Pour les propriétés générales des pseudo-acides, nous renvoyons à une étude d'ensemble faite par M. P.-Th. Muller. Nous rappellerons seulement la « *méthode optique différentielle de diagnose* » proposée par l'auteur.

La différence des réfractions moléculaires d'un sel de sodium et de l'acide libre a sensiblement la même valeur, 1,7 environ,

---

(1) D'après Haller et Muller (*Ann. Ch. et Ph.*, 1908, 13, p. 143), les éthers acylcyanacétiques seraient formés d'environ 75 % d'éther énolique et de 25 % d'éther cétonique;

D'après Knorr, Rothe et Averbeck (*B.*, 1911, 44, p. 1146), l'éther acétylacétique, dont les auteurs ont pu isoler les deux formes tautomères, serait formé, dans les conditions ordinaires, d'un mélange des éthers énoliques et cétoniques, contenant au moins 2 % d'énol.

P.-Th. Muller, *R. G. des Sc.*, 1905, 16, p. 417.

pour tous les acides organiques ordinaires. Cette différence correspond à la différence des modules de Na et de H.

Pour certaines substances, cependant, on trouve des différences beaucoup plus grandes.

Ainsi, entre l'acétylcyanacétate d'éthyle *liquide*, et son sel de sodium *en solution aqueuse*, HALLER et MULLER ont trouvé 3,74.

De même les éthers isonitrosocyanacétiques, à l'état d'acide libre et à l'état de sel de sodium, présentent en moyenne une différence optique de 3,5 (1) (les substances étant considérées en *solution aqueuse* à environ $\frac{1}{4}\frac{\text{éq. gr}}{\text{l}}$).

M. MULLER explique ces écarts anormaux en admettant que l'on se trouve en présence de pseudo-acides, c'est-à-dire de substances possédant, à l'état d'acide libre, une constitution autre que celle qu'elles ont à l'état de sel de sodium.

Ainsi donc, l'action des iodures alcooliques d'une part, les propriétés optiques d'autre part, nous permettent de distinguer deux groupes de substances. Le premier est formé d'acides dont les sels d'argent et de sodium semblent avoir des constitutions différentes. Le second est constitué par des pseudo-acides qui posséderaient à l'état d'acide libre une autre constitution qu'à l'état de sel de sodium.

Ces deux groupes cependant ne sont pas aussi distincts qu'on pourrait le supposer. Certains représentants de l'un des groupes semblent participer, en effet, aux propriétés de l'autre.

Ainsi, d'une part, les substances qui se comportent de façon particulière dans leurs réactions avec les iodures alcooliques, seraient en même temps des pseudo-acides si, réellement, il se forme des éthers à l'oxygène dans une première phase de la réaction (p. 84).

D'autre part, des pseudo-acides tels que l'éther acétylcyanacétique, mentionné plus haut, donnent des sels qui se différencient vis-à-vis des iodures alcooliques.

---

HALLER et MULLER, *Ann. Ch. et Ph.*, 1908, 15, p. 290.

(1) P.-Th. MULLER, *Bull. Soc. Ch.*, 1902, 27, 1019.

Dans l'exemple précédent, la différence n'est pas très nette, il est vrai, car si Haller a pu obtenir le dérivé *énolique* en partant du sel d'*argent*, avec le sel de *sodium*, au contraire, l'auteur a observé une réaction complexe qui ne fournit pas l'isomère *cétonique*.

Cependant celui-ci existe; Held l'a préparé en faisant réagir le chlorure du cyanogène sur l'éther alcoylacétylacétique sodé.

Ainsi, l'acétylcyanacétate d'éthyle n'est pas un exemple très caractéristique. Cependant nous l'avons adopté pour l'étude suivante, car les substances qui présentent vis-à-vis des iodures alcooliques une allure distinctive plus nette, sont en général des acides plus faibles, donnant des sels d'argent fortement hydrolysés, ou trop peu solubles dans l'eau.

Dans le chapitre suivant nous comparerons donc le sel d'argent et le sel de sodium de l'éther acétylcyanacétique. Nous étudierons ensuite les sels dérivés des éthers isonitrosocyanacétiques que P.-Th. Muller a caractérisés comme des pseudo-acides (p. 86) et nous terminerons par quelques déterminations faites sur des mélanges de sel et d'acide.

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, la méthode qui servira à la comparaison annoncée est basée sur l'étude des actions homoioniques qu'on peut déceler par les variations de solubilité ou par la conductibilité des mélanges.

## ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE

L'acide libre qui répond à la formule

$$CH_3CO - \underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOC_2H_5$$

a été mis très obligeamment à notre disposition par M. Haller.

Le sel de sodium a été obtenu par neutralisation de l'acide

---

Haller, *C. R.*, 1900, 130, p. 1223 et 1222.
Held, Nancy, 1882, p. 39.

par l'éthylate de sodium en milieu alcoolique, suivant le procédé décrit précédemment (p. 21).

*Dosage du sodium.*

| | | |
|---|---|---|
| 0,5182 gr sel Na ↦ 0,2037 gr $SO_4Na_2$ ↦ | 12,80 | Na % |
| Calculé (poids atomiques Küster, 1910) | 12,99 | » |

Le sel d'argent a été obtenu comme l'indique Held, par double décomposition entre le sel de sodium et le nitrate d'argent en solution aqueuse.

Held considère le sel d'argent comme très altérable à la lumière et n'en donne pas l'analyse. Aussi avons-nous pris la précaution de manipuler ce produit en lumière rouge. Après dessiccation dans le vide sulfurique et à l'abri de la lumière, le sel est parfaitement blanc; de plus, il conserve sa couleur même dans les flacons de saturation. Le sel d'argent est donc certainement plus stable que ne le pensait Held.

*Dosage de l'argent.*

| | | |
|---|---|---|
| 0,7370 gr sel Ag ↦ 0,3039 gr Ag ↦ | 41,23 | Ag % |
| Calculé (poids atomiques Küster, 1910) | 41,18 | » |

Après nous être assuré ainsi de la pureté de nos produits, nous les avons étudiés en utilisant les méthodes de solubilité et de conductibilité décrites dans les chapitres précédents.

Nous avons déterminé d'abord la solubilité du sel d'argent dans l'eau pure et dans l'eau additionnée du sel de sodium correspondant.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

---

Held, Thèse, Nancy, 1882, p. 29.

TABLEAU

## SOLUBILITÉ DU SEL D'ARGENT DE L'ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE

### dans l'eau pure et dans l'eau additionnée du sel de sodium correspondant (à 25°)

1,5 gr. de sel d'argent sec, pesé approximativement, a été introduit avec 750 cm³ de solvant dans des flacons en verre jaune de 1 litre de capacité et le tout a été agité pendant 24 heures. Les prélèvements sont chacun de 500 cm³. Malgré la filtration à travers le coton de verre et une double épaisseur de papier-filtre, les prélèvements sont troubles.

La solution titrée de SCNK contient 0,05404 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$.

Solvants :

**Eau pure.**

1er flacon de sat. 1 prélèv. très trouble ↦ 31,2cm³ SCNK Solub. = $3{,}37.10^{-3}$ $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

2e » » moins trouble ↦ 28,9cm³ SCNK Solub. = 3,12 »

**Eau + sel Na** $V = 256\,\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. 1 prélèv. très trouble ↦ 21,1cm³ SCNK Solub. = 2,28 »

D'après ce tableau, la solubilité du sel d'argent présente des valeurs différentes dans l'eau pure et dans l'eau additionnée de sel de sodium.

Cette différence ne peut être attribuée au trouble des solutions saturées (trouble que nous n'avons pu éviter malgré la filtration sur une double épaisseur de papier-filtre), car, d'une part, cette différence est notable, d'autre part elle est confirmée par la conductiblité qui n'est pas affectée par les substances colloïdales.

Le tableau ci-dessous contient les résultats fournis par les mesures électriques.

Nous avons adopté pour ce tableau la disposition de ceux qui résument des expériences analogues faites précédemment (Voir chapitre II).

**SOLUTIONS SATURÉES**

**du sel d'argent de l'acétylcyanacétate d'éthyle à 25°**

| SOLUTIONS | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}518.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Solution sel Na** $V = 256$ $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag $= 2{,}518$ » »<br>$\varkappa$ sel Na $= 2{,}953$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 5{,}471$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 4{,}245$ » » | $-22{,}4\ \%$ |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

*En résumé*, l'acétylcyanacétate d'éthyle ayant été caractérisé comme un pseudo-acide, de plus, les deux diéthers isomères correspondants (*cétonique* et *énolique*) étant connus, les dérivés sodiques et argentiques du monoéther *pouvaient* présenter des constitutions différentes.

Cependant, en comparant ces deux sels par les méthodes de solubilité et de conductibilité décrites précédemment, nous avons trouvé que la solubilité du sel d'argent diminue sous l'influence du sel de sodium. Il en résulte que les deux sels sont homoioniques; autrement dit, les ions qu'ils émettent dans l'eau ont même constitution.

## ÉTHERS ISONITROSOCYANACÉTIQUES

Dans ce chapitre nous étudierons les éthers isonitrosocyanacétiques, caractérisés par P.-Th. Muller comme des pseudo-acides (p. 86).

Nous décrirons d'abord la préparation et l'analyse des matières premières, puis nous exposerons les résultats de nos recherches.

**Éthers isonitrosocyanacétiques.** — Les éthers isonitrosocyanacétiques répondent à la formule

$$\begin{array}{l} CN - C - COOR \\ \quad\quad\| \\ \quad\quad NOH \end{array}$$

La présence dans cette formule du groupe *isonitrosé* est confirmée par le fait que les éthers sont incolores et monomoléculaires en solution aqueuse (P.-Th. Muller), tandis que les *nitrosés vrais* sont colorés à l'état de molécule simple, et incolores seulement à l'état de molécule double (Brühl, Piloty, Bamberger).

Rappelons en outre que ces éthers se transposent au moment de la neutralisation, comme tous les pseudo-acides. Mais la constitution résultant de cette transposition est encore indéterminée (1).

*Préparation des éthers isonitrosocyanacétiques.* — Nous avons préparé les éthers, *méthylé*, *éthylé* et l'éther *propylé normal*, en faisant agir l'acide nitreux naissant sur les éthers cyanacétiques, suivant le procédé décrit par P.-Th. Muller.

Nous avons également obtenu par cette méthode l'isomère *isopropylé*.

En général, nous avons opéré avec une quantité d'acide sulfurique et de nitrite de sodium, sensiblement supérieure à la quantité théorique.

---

P.-Th. Muller a montré, par des déterminations cryoscopiques en solution aqueuse, que les éthers cyanonitrosés sont plutôt dissociés qu'associés (*Ann. Ch. et Ph.*, 1894, 1, p. 525).

Brühl, *Z. Ph. Ch.*, 1898, 26, 47.

Piloty, *B.*, 1898, 31, 456.

Piloty et Steinbock, *B.*, 1902, 35, 3116.

Bamberger et Risling, *B.*, 1901, 34 (3) 3877.

(1) P.-Th. Muller, *Bull. Soc. Ch.*, 1902, 27, p. 1021.

P.-Th. Muller, *Ann. Ch. et Ph.*, 1894, 1, p. 507.

L'huile qui se forme pendant la réaction se prend peu à peu en une masse cristalline que nous avons purifiée par deux ou trois cristallisations dans l'éther.

Après dessiccation dans le vide sulfurique, le produit de cristallisation est parfaitement blanc.

Les *points de fusion* des éthers ainsi obtenus ont les valeurs suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Éther méthylé | : 119°; | d'après P.-Th. Muller | : 119° (1). |
| — éthylé | : 129°; | » | : 128-129° (1). |
| — propylé n. | : 107,5; | » | : 106-107° (2). |
| — propylé iso | : 105,5. | | |

Nos résultats concordent donc avec ceux de P.-Th Muller (3).

*Différenciation des éthers propylés, normal et iso.* — Les éthers propylés, normal et iso, ne peuvent se différencier nettement par leurs points de fusion. Ces derniers sont en effet trop voisins. Par contre, un mélange des deux produits nous a donné un abaissement du point de fusion d'environ 10°.

Cependant, pour ne laisser subsister aucun doute sur l'individualité des deux isomères, nous avons déterminé leurs *constantes cristallographiques* (en collaboration avec M. Minguin). De plus, nous avons comparé les dérivés sodiques et argentiques des deux produits, en utilisant la méthode des *variations de solubilité*, décrite précédemment.

Les substances, recristallisées dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, se présentent sous forme de cristaux très nets qui possèdent les mêmes angles plans, mais dont les angles dièdres diffèrent.

---

(1) P.-Th. Muller, *Ann. Ch. et Ph.*, 1894, I, p. 506 et 505.

(2) P.-Th. Muller, *Bull. Soc. Ch.*, 1902, 27, p. 1012.

(3) Conrad et Schulze [*B.* 1909, 42 (1), p. 735] prétendent qu'en remplaçant, dans la préparation, l'acide sulfurique par l'acide acétique, on obtient un sel de sodium qui, traité par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique, donne un acide éthylé fondant à 133°.

En suivant le mode opératoire de ces auteurs, nous avons obtenu un acide fondant à 129°, comme celui qu'on obtient par le procédé de P.-Th. Muller.

L'éther *normal* appartient au système monoclinique; l'angle du prisme est de 65°; les cristaux ne présentent que les faces p. m. qui sont à peu près également développées pm = 102°.

L'éther *iso* appartient au système orthorhombique; l'angle du prisme est de 148,5°; les cristaux présentent les faces m. $g_1$ $b_1$ $b_1$ m = 139°.

Il résulte de ces déterminations que les produits sont nettement différents.

Nous avons confirmé ce résultat en montrant que la solubilité du sel d'argent isopropylé diminue sous l'influence du sel de sodium correspondant et ne diminue pas en présence du sel de sodium dérivé de l'éther normal (Voir p. 98).

Possédant ainsi les éthers cyanonitrosés purs et bien caractérisés, nous avons préparé leurs dérivés sodiques.

**Dérivés sodiques des éthers isonitrosocyanacétiques.** — *Préparation.* — Nous avons préparé les dérivés sodiques *anhydres*, suivant le procédé décrit précédemment, en mélangeant une solution alcoolique de l'acide avec une quantité équivalente d'alcoolate de sodium et évaporant à sec dans le vide sulfurique.

Pour éviter le déplacement des radicaux alcooliques (1), en particulier le déplacement d'un radical léger par un radical lourd, nous avons opéré avec l'alcoolate dérivant du même alcool que la fonction éther du cyanonitrosé. Nous n'avons fait d'exception que pour le dérivé isopropylé. L'alcool correspondant étant assez rare, nous avons opéré dans ce cas, en présence de méthylate, dont le radical méthyl avait *a priori* peu de chance de se substituer au radical propyl plus lourd.

Nous avons obtenu ainsi des produits purs comme l'attestent les dosages suivants :

*Dosage du sodium.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,7234 gr sel Na M | ↦ | 0,3445 gr $SO_4Na_2$ | ↦ | 15,44 | Na % | Théorie : 15,35 |
| 0,5800 gr » » E | ↦ | 0,2500 gr » | ↦ | 13,98 | » | » 14,04 |
| 0,5114 gr » » Pn | ↦ | 0,2041 gr » | ↦ | 12,92 | » | » 12,94 |
| 0,4890 gr » » Piso | ↦ | 0,1941 gr » | ↦ | 12,85 | » | » 12,94 |

Les pour-cent théoriques ont été calculés à l'aide des poids atomiques figurant dans les tables de Küster de 1906.

(1) Peters, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, p. 353.

Les solutions des sels de sodium, étudiées par P.-Th. Muller, avaient été préparées en neutralisant des quantités équivalentes d'acide et de soude en milieu aqueux. Aussi, avons-nous cru nécessaire de nous assurer de l'identité des solutions ainsi obtenues avec celles que nous préparons à l'aide d'un sel obtenu en milieu alcoolique. Dans ce but, nous avons comparé la réfraction d'une solution étudiée par P.-Th. Muller à la réfraction d'une solution de même concentration, obtenue à partir du sel préparé par le procédé à l'alcoolate.

En appelant p le poids de sel contenu dans 100 gr de solution, n l'indice de réfraction, mesuré à 20°, par rapport à la raie D du sodium et par rapport aux raies $\alpha$ et $\beta$ de l'hydrogène, nous avons trouvé pour la solution du sel préparé en milieu alcoolique :

$$p = 4{,}0286 \text{ gr} \quad n_\alpha = 1{,}3382 \quad n_D = 1{,}3402 \quad n_\beta = 1{,}3446$$

Pour une solution obtenue par neutralisation en solution aqueuse, P.-Th. Muller a trouvé

$$p = 4{,}0317 \quad n_\alpha = 1{,}3382 \quad n_D = 1{,}3401 \quad n_\beta = 1{,}3446$$

Les deux solutions sont donc identiques.

**Dérivés argentiques des éthers isonitrosocyanacétiques.** — *Préparation.* — Les dérivés argentiques ont été préparés, comme nous l'avons indiqué plus haut, par précipitation d'une solution filtrée de nitrate d'argent par une solution filtrée de sel de sodium.

*Dosage de l'argent.*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,4841 gr | sel Ag M | ↦ | 0,2196 gr Ag | ↦ | 45,4 | Ag % | Théorie | 45,9 |
| | sel Ag E (I) | ↦ | | | 42,8 | » | » | 43,35 |
| 0,5853 gr | sel Ag E (II) | ↦ | 0,3351 gr AgCl | ↦ | 43,1 | » | » | 43,35 |
| | sel Ag P n | | par SCNK | ↦ | 40,6 | » | » | 41,0 |
| | Sel Ag P iso | | par SCNK | ↦ | 40,8 | » | » | 41,0 |

Les pour-cent théoriques ont été calculés à l'aide des poids atomiques qui figurent dans les tables de Küster de 1906.

Nous possédons ainsi les acides isonitrosocyanacétiques purs, ainsi que leurs dérivés sodiques et argentiques.

Avant de procéder à la comparaison de ces produits entre eux, nous déterminerons la solubilité des sels d'argent dans l'eau pure à 25°. Nous nous assurerons ainsi que les solubilités se trouvent comprises dans les limites que nous nous sommes assignées

---

P.-Th. Muller, *Bull. Soc. Chim.*, 1902, 27, p. 1019.

(Voir p. 16). En outre, nous saurons lequel des sels d'argent il conviendra de choisir comme phase solide dans les recherches ultérieures (Voir p. 14).

Le tableau suivant contient les valeurs trouvées pour la solubilité des sels d'argent dans l'eau pure :

### SOLUBILITÉ DES SELS D'ARGENT DÉRIVÉS DES ÉTHERS ISONITROSOCYANACÉTIQUES dans l'eau à 25°

Les solutions de sulfocyanure qui servent au dosage des sels d'argent titrent environ $\frac{1}{20}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ ; elles contiennent exactement : la première, 0,05335 ; la deuxième, 0,05309 ; la troisième, 0,05315 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Sel d'argent méthylé.**

1 flac. de sat. 1 prélèv. de 269,7 gr. sol. ↦ 8,25cm³ SCNK (I) ↦ $s = 1{,}6 . 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Sel d'argent éthylé.**

1 flac. de sat. { 1er prél. 236,96 gr. sol. ↦ 13,95cm³ SCNK (II) ↦ $s = 3{,}126 . 10^{-3}$
{ 2e » 222,82 » ↦ 13,18 » ↦ $s = 3{,}143$ »

Pour tenir compte d'essais préliminaires qui nous ont donné des valeurs un peu plus fortes, nous admettrons pour la solubilité la valeur $s = (3{,}18 \pm 0{,}05)\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Sel d'argent propylé normal.**

1 flac. de sat. 1 prélèv. de 500cm³ ↦ 17,37cm³ SCNK (II) ↦ $s = 1{,}85 . 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Sel d'argent isopropylé.**

1er flac. de sat. 1 prélèv. de 750cm³ ↦ 23,10cm³ SCNK (III) }
2e » 1 » ↦ 22,7 » } ↦ $s = (1{,}625 \pm 0{,}02)\ 10^{-3}\ \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Tableau récapitulatif.**

SOLUBILITÉ DES SELS D'ARGENT CYANONITROSÉS DANS L'EAU A 25°

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sel méthylé. . . | $1{,}6 . 10^{-3}$ | $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | = 625 | $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | = 0,376 | $\frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ |
| Sel éthylé . . . | 3,18 | » | » = 314,5 | » | = 0,792 | » |
| Sel propylé. . . | 1,85 | » | » = 540,5 | » | = 0,4867 | » |
| Sel isopropylé . | 1,625 | » | » = 615,4 | » | = 0,4275 | » |

Les sels figurant dans ce tableau ont une tendance très nette à passer a l'état colloïdal; mais le louche des solutions filtrées est quelquefois à peine perceptible et dans tous les cas très faible. Ajoutons qu'en présence d'un sel de sodium, les solutions saturées de sel d'argent sont le plus souvent parfaitement limpides.

De l'examen du tableau il ressort que les sels d'argent cyanonitrosés ont une solubilité très faible. Cependant, les solutions saturées restent accessibles aux déterminations de solubilité et de conductibilité que nous préconisons pour nos recherches.

Les *conductivités* des solutions saturées, déterminées parallèlement aux solubilités, ont les valeurs suivantes :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sel d'argent | | méthylé | $\varkappa =$ | 1,306 | $10^{-4}$ | $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ |
| » | » | éthylé | » | 2,348 | » | » |
| » | » | propylé | » | 1,410 | » | » |
| » | » | isopropylé | » | 1,319 | » | » |

Les conductivités rangent donc les sels étudiés dans le même ordre que les solubilités du tableau précédent.

Ces déterminations préliminaires étant faites, nous aborderons l'étude comparative des dérivés cyanonitrosés. Dans ces recherches, nous considérerons d'abord des systèmes hétérogènes, puis nous étudierons des systèmes homogènes.

**Systèmes hétérogènes.** — En système hétérogène, nous comparerons le *sel d'argent éthylé* successivement avec le sel de sodium correspondant, puis avec le nitrate d'argent et enfin avec le nitrate de potassium.

Nous comparerons de même le *sel d'argent isopropylé,* d'abord avec le sel de sodium isopropylé, puis avec l'isomère normal.

Les méthodes de comparaison employées seront les méthodes de solubilité et de conductibilité décrites dans les chapitres I et II.

Les résultats de ces recherches sont réunis dans les trois tableaux suivants. Les deux premiers résument les déterminations de solubilité, le troisième se rapporte aux mesures de conductibilité.

## SOLUBILITÉ DU SEL D'ARGENT DE L'ISONITROSOCYANACÉTATE D'ÉTHYLE

### dans l'eau pure et dans l'eau additionnée de sels divers à 25°

Les sels d'argent utilisés dans ces expériences proviennent des préparations I et II. La durée d'agitation n'était que de douze heures. Les prélèvements ont été pesés ou recueillis dans des ballons jaugés. La concentration des solutions saturées a été déterminée par dosage pondéral au chlorure d'argent ou volumétriquement à l'aide d'une solution de sulfocyanure à $0{,}05309 \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$.

Solvants :

**Eau pure.**

1 flacon de sat. sel Ag (I) { 1er prél. 236,96 gr. solut. ↦ 13,95cm³ SCNK ↦ $s = 3{,}126.10^{-3}$ ; 2e » 222,82 » » ↦ 13,18 » » ↦ $s = 3{,}143$

Pour tenir compte des essais préliminaires qui nous ont donné des valeurs un peu plus fortes nous admettons pour la solubilité la valeur. . . . . $(3{,}18 \pm 0{,}05)10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + $NO_3K$ à $4{,}20.10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$**

1 flacon de sat. sel Ag (I) { 1er prél. 231,78 gr. solut. ↦ 13,9cm³ SCNK ↦ $s = 3{,}184$ ; 2e — 220,33 » » ↦ 13,2 » » ↦ $s = 3{,}181$ } $3{,}18.10^{-3}$ »

**Eau + $NO_3K$ à 1 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$**

1 flacon de sat. sel Ag (II) { 1 prél. 500cm³ solut. ↦ 48,75cm³ SCNK ↦ $s =$ } $5{,}18.10^{-3}$ »

**Eau + $NO_3Ag$ à $2{,}93.10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$**

1 flacon de sat. sel Ag (II) { 1er prél. 249,37 gr. solut. ↦ 0,1760 gr. AgCl ↦ $s = 2{,}016$ ; 2e » 250,84 » » ↦ 0,1827 » » ↦ $s = 2{,}175$ } $(2{,}10 \pm 0{,}1)\ 10^{-3}$ »

**Eau + sel Na éthylé à $4{,}81.10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$**

1 flacon de sat. { 1er prél. 236,37 gr. solut. ↦ 0,05615 gr. AgCl ↦ $s = 1{,}657$ ; 2e » 249,17 » » ↦ 0,0592 » » ↦ $s = 1{,}657$ } $1{,}66.10^{-3}$ »

**Tableau récapitulatif.**

| SOLUBILITÉ DU SEL D'ARGENT ÉTHYLÉ DANS : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eau pure | : $3{,}18.10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | $= 314{,}5 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $= 0{,}7920 \frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ | |
| Eau + $NO_3K$ (dilué) à $4{,}20.10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | : 3,18 » » | = 314,5 » | = 0,7920 » | |
| » + $NO_3K$ (conc.) 1.000,0 » » | : 5,18 » » | = 193,0 » | = 1,290 » | |
| » + $NO_3Ag$ 2,93 » » | : 2,10 » » | = 476,2 » | = 0,5230 » | |
| » + sel Na éthylé 4,81 » » | : 1,66 » » | = 602,4 » | = 0,4134 » | |

## SOLUBILITÉ DU SEL D'ARGENT DE L'ISONITROSOCYANACÉTATE D'ISOPROPYLE

### dans l'eau pure et dans l'eau additionnée des sels de sodium correspondants propylés normal et iso

---

Les flacons de 1 litre contenant le sel d'argent et le solvant ont été placés dans le thermostat pendant plusieurs heures sans agitation; puis ils ont été soumis à l'agitation pendant douze heures. Les prélèvements de 750 centimètres cubes ont été concentrés avant le titrage. La solution du sulfocyanure contient 0,05315 $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

---

Solvants :

**Eau pure.**

1$^{er}$ flacon de sat. 1 prélèv. $\rightarrowtail$ 23,10cm$^3$ SCNK $\rightarrowtail$ $s = 1{,}64 . 10^{-3}$
2$^{e}$ flacon de sat. 1 prélèv. $\rightarrowtail$ 22,7 » $\rightarrowtail$ $s = 1{,}61$ » $\Big\}$ $s = (1{,}625 \pm 0{,}02)\, 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + sel Na isopropylé** $V = 512 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. 1 prélèv. $\rightarrowtail$ 14,3cm$^3$ SCNK $\rightarrowtail$ Solubilité $= 1{,}015 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

**Eau + sel Na propylé normal** $V = 512 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$

1 flacon de sat. 1 prélèv. $\rightarrowtail$ 24,5cm$^3$ SCNK $\rightarrowtail$ Solubilité $= 1{,}74 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$

---

**Tableau récapitulatif.**

| SOLUBILITÉ DU SEL D'ARGENT ISOPROPYLÉ DANS : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eau pure | | $: 1{,}625 . 10^{-3} \frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$ | $= 615{,}4 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | $= 0{,}4275 \frac{\text{gr.}}{\text{l.}}$ |
| » + sel Na propylé | $V = 512 \frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | : 1,74 » | = 574,7 » | = 0,4577 » |
| » + sel Na isopropylé | » | : 1,015 » | = 985,2 » | = 0,2670 » |

## SOLUTIONS SATURÉES
### du sel d'argent de l'isonitrosocyanacétate d'éthyle
(*Abréviation :* **sel Ag E**)

| SOLUTIONS | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag E $= 2{,}348.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Eau + $NO_3$ K** à $4{,}20.10^{-3}$ $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag E $= 2{,}348$ » »<br>$\varkappa$ $NO_3$ K $= 5{,}902$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 8{,}250$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 8{,}156$ » » | $-1{,}14$ % |
| **Eau + $NO_3$ Ag** à $2{,}93.10^{-3}$ $\frac{\text{ég. gr.}}{\text{l.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag E $= 2{,}348$ » »<br>$\varkappa$ $NO_3$ Ag $= 3{,}859$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 6{,}207$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 5{,}182$ » » | $-16{,}5$ % |
| **Eau + sel Na E** à $4{,}81.10^{-3}$ $\frac{\text{éq. gr.}}{\text{l.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag E $= 2{,}348$ » »<br>$\varkappa$ sel Na E $= 3{,}702$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 6{,}050$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 4{,}718$ » » | $-22{,}0$ % |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

## SOLUTIONS SATURÉES
### du sel d'argent de l'isonitrosocyanacétate d'isopropyle
(*Abréviation :* **Sel Ag P iso**)

| SOLUTIONS | CONDUCTIVITÉS A 25° | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|
| **Eau pure** (1)<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag P iso $= 1{,}319.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ | |
| **Eau + sel Na P iso** $V = 512$ $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag P iso $= 1{,}319$ » »<br>$\varkappa$ sel Na P iso $= 1{,}518$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 2{,}837$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 2{,}251$ » » | $-20{,}6$ % |
| **Eau + sel Na P n** $V = 512$ $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$<br>Saturée de sel d'Ag. | $\varkappa$ sel Ag P iso $= 1{,}319$ » »<br>$\varkappa$ sel Na P n $= 1{,}550$ » »<br>$\varkappa$ calculé $= 2{,}869$ » »<br>$\varkappa$ trouvé $= 2{,}766$ » » | $-3{,}9$ % |

(1) Eau pure $\varkappa \leqslant 0{,}01.10^{-4}$.

Il ressort de l'examen des deux premiers tableaux, que la solubilité du sel d'argent éthylé diminue sous l'influence de l'un ou l'autre des sels *homoioniques :* nitrate d'argent ou sel de sodium éthylé.

Une diminution de solubilité semblable s'observe avec le sel d'argent isopropylé en présence du sel de sodium isopropylé.

Au contraire, la solubilité du sel d'argent éthylé reste invariable en présence de nitrate de potassium (1) et la solubilité du sel d'argent isopropylé augmente légèrement sous l'influence du sel de sodium propylé normal; dans ces deux derniers cas les sels en présence sont *hétéroioniques.*

Les mesures de conductibilité confirment les résultats obtenus dans l'étude des solubilités :

D'après le troisième tableau, en effet, la différence relative $\varkappa \frac{\text{trouvé-calculé}}{\text{calculé}}$ est grande, dans tous les cas où nous avons observé une diminution de solubilité due à une action *homoionique.*

Cette différence est faible, au contraire, lorsque les corps en présence sont *hétéroioniques.* Elle est tout à fait négligeable pour le nitrate de potassium en présence du sel d'argent éthylé.

*En résumé :* I. L'étude des dérivés isonitrosocyanacétiques, en système hétérogène, confirme les résultats antérieurs concernant la *sensibilité des méthodes* de solubilité et de conductibilité.

II. Au point de vue du problème des *pseudo-acides,* cette même étude montre que les sels d'argent et de sodium cyanonitrosés sont homoioniques.

**Système homogène.** – En système homogène, nous comparerons les acides cyanonitrosés, d'une part, avec leurs sels d'argent et leurs sels de sodium, d'autre part, avec un acide ordinaire tel que l'acide acétique ou l'acide toluique.

---

(1) A condition toutefois que la concentration du nitrate de potassium ne soit pas trop élevée.

Dans cette étude, la méthode des solubilités n'est pas applicable, car les acides cyanonitrosés sont des acides *faibles* qui ne déterminent pas d'effet homoionique sensible. Nernst a constaté, en effet, que la solubilité de l'acétate d'argent est peu affectée par l'acide acétique. D'ailleurs, ce fait s'explique aisément; en effet, dans un mélange qui contient un acide faible, en présence d'un de ses sels, l'ionisation de l'acide est presque nulle et, par suite, il n'y a pas homoionie proprement dite. Dans ces conditions, la méthode des variations de solubilité ne peut servir de base à la comparaison des corps mis en présence.

Par contre, la méthode des conductibilités est applicable car, pour peu que le nombre des ions hydrogène diminue dans la solution, la conductibilité de celle-ci changera, les ions hydrogène possédant une mobilité particulièrement grande dans l'eau.

Nous comparerons par la méthode des conductibilités, d'abord l'acide éthylé avec son sel de sodium, puis l'acide propylé avec ses sels de sodium et d'argent (1).

Comme terme de comparaison nous choisirons un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium et nous ferons en sorte que la concentration des constituants ait la même valeur dans les différents mélanges.

Enfin, pour nous assurer que l'ion hydrogène des pseudo-acides étudiés se comporte comme l'ion hydrogène d'un acide ordinaire, nous terminerons ces comparaisons en étudiant des mélanges contenant deux acides.

Les résultats de ces recherches figurent dans le tableau suivant :

TABLEAU

---

Nernst, *Z. Ph. Ch.*, 1889, 4, p. 382.

(1) Bien que dans ce mélange, le sel d'argent se trouve à l'état de phase solide, nous avons considéré le système comme homogène, la concentration de la solution saturée étant pratiquement la même dans l'eau pure que dans l'eau additionnée d'acide.

## MÉLANGES DIVERS

### d'acides et de sels de sodium isonitrosocyanacétiques

| DILUTION DES CONSTITUANTS DANS LE MÉLANGE | CONDUCTIVITÉS A 25° | | | TROUVÉ-CALCULÉ / CALCULÉ |
|---|---|---|---|---|
| **Acide nitroso E** V = 256 **Sel Na nitroso E** V = 512 $\frac{l.}{éq.\ gr.}$ | x acide = $1{,}130.10^{-4}$ | $\frac{1}{ohm\ cm}$ | | |
| | x sel Na = 1,571 | » | » | |
| | x calculé = 2,701 | » | » | — 35,2 % |
| | x trouvé = 1,750 | » | » | |
| **Acide nitroso P** V = 128 **Sel Na nitroso P** V = 540 » | x acide = 1,607 | » | » | |
| | x sel Na = 1,474 | » | » | |
| | x calculé = 3,081 | » | » | — 39,7 % |
| | x trouvé = 1,858 | » | » | |
| **Acide acétique** V = 128 **Acétate Na** V = 540 » | x acide = 1,458 | » | » | |
| | x sel Na = 1,641 | » | » | |
| | x calculé = 3,099 | » | » | — 37,4 % |
| | x trouvé = 1,939 | » | » | |
| **Acide nitroso P** V = 128 **saturé sel Ag P** » | x acide = 1,607 | » | » | |
| | x sel Ag = 1,410 | » | » | |
| La solution saturée de sel Ag dans l'eau pure a une dilution V = 540 | x calculé = 3,017 | » | » | — 43,8 % |
| | x trouvé = 1,694 | » | » | |
| **Acide m toluique** V = 540 + ε **Acide nitroso P** V = 128 $\frac{l.}{éq.\ gr.}$ | x acide tol. = 1,114 | » | » | |
| | x acide P = 1,607 | » | » | |
| | x calculé = 2,721 | » | » | — 25,6 % |
| | x trouvé = 2,025 | » | » | |
| **Acide m toluique** V = 540 + ε **Ac. acétique** V = 128 » | x acide tol. = 1,114 | » | » | |
| | x ac. acét. = 1,458 | » | » | |
| | x calculé = 2,572 | » | » | — 27,2 % |
| | x trouvé = 1,871 | » | » | |

Il ressort de l'examen du tableau, qu'un *mélange homogène* d'acide et de sel de sodium cyanonitrosés se comporte comme un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium. Les différences entre les x trouvés et calculés sont très nettes et du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Les mélanges où l'acide se trouve en présence du sel d'*argent* accusent des différences plus grandes que les mélanges d'acide et

de sel de *sodium*. Ce fait est imputable à une légère diminution de la solubilité du sel d'argent, diminution qui s'ajoute à l'effet homoionique qu'on observe en système homogène.

Enfin, au point de vue de l'ion hydrogène, nous constatons qu'un pseudo-acide se comporte, vis-à-vis d'un acide vrai, comme un acide ordinaire.

*En résumé*, bien que les pseudo-acides et leurs sels aient des constitutions différentes, ils sont homoioniques; autrement dit, les ions qu'ils émettent dans l'eau ont même constitution. Les pseudo-acides se comportent donc vis-à-vis de leurs sels comme des acides ordinaires.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — On a souvent envisagé la possibilité de constitutions différentes entre les *sels d'argent et les sels de sodium* dérivés de certains acides.

Or, les méthodes de solubilité et de conductibilité, décrites dans les chapitres I et II, permettent de comparer aisément la constitution de deux corps *dissous*.

Nous avons donc utilisé ces deux méthodes pour comparer entre eux les sels argentiques et sodiques, dérivés de différents pseudo-acides (éther acétylcyanacétique; éthers isonitrosocyanacétiques).

Mais dans aucun cas nous n'avons pu déceler de différence de constitution entre les sels étudiés. Les dérivés argentiques et sodiques d'un même pseudo-acide se comportent comme des sels homoioniques ordinaires.

II. — On sait que certains acides (pseudo-acides) possèdent à l'état d'*acide libre* une constitution autre que celle qu'ils ont à l'état de *sel de sodium*.

Nous avons donc étudié, par la méthode des conductibilités

des mélanges contenant un acide isonitrosocyanacétique et le sel de sodium correspondant.

Nous avons constaté que, malgré les constitutions *différentes* des deux substances, les ions qu'elles émettent en solution sont les *mêmes*.

Ce fait n'est pas en contradiction avec la définition des pseudo-acides.

En effet, les acides étudiés étant faibles sont peu ionisés, tandis que les sels le sont fortement. Donc, la méthode optique par exemple (qui peut servir de méthode de diagnose des pseudo-acides) indique que l'acide, à l'état de *molécule neutre*, possède une constitution autre que le sel à l'état d'*ion*. La méthode électrique complète cette indication en établissant que les *ions* de l'acide et du sel ont même constitution.

Cette conclusion est conforme, d'ailleurs, à la théorie actuelle des pseudo-acides, d'après laquelle la forme *pseudo* serait en équilibre avec la forme *aci* dont dériveraient les ions de la solution acide et aussi les ions des solutions salines.

*En résumé*, dans les équilibres étudiés, les pseudo-acides se comportent vis-à-vis de leurs sels comme des acides ordinaires.

TROISIÈME PARTIE

# ANOMALIE DES BONS ÉLECTROLYTES

## en solution diluée

---

### INTRODUCTION

L'équilibre qui résulte de la dissociation électrolytique d'un composé binaire, tel que NaCl, peut se représenter par le schéma suivant :

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

D'après la loi des masses, loi fondamentale de l'équilibre chimique isotherme, on doit avoir entre la concentration des molécules neutres $C_n$ et la concentration des ions $C_i$, la relation

$$\frac{C_i^2}{C_n} = K$$

En exprimant les concentrations C en fonction du coefficient d'ionisation $\gamma$ et de la dilution globale V, on obtient la relation d'Ostwald :

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V} = K$$

---

Ostwald, *Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 278.

Cette relation exprime qu'à une température donnée et pour une substance déterminée, K est une constante indépendante de la dilution (*loi de dilution*).

Les *demi-électrolytes* satisfont à cette loi, comme l'ont montré Ostwald, pour les acides organiques faibles, et Bredig pour les bases faibles (1).

Au contraire, la majorité des *bons électrolytes* ne suit pas la loi ou, plus exactement ces corps ne paraissent pas la suivre avec les données actuelles de l'expérience.

Ainsi, en calculant K (à 25°) pour un demi-électrolyte d'une part, et un bon électrolyte d'autre part, on obtient les valeurs suivantes (2) :

| | V = | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3CO_2H$ | K = | 1,79 | 1,79 | 1,80 | 1,80 | 1,77 | $10^{-5}$ |
| KCl | K = | 0,19 | 0,13 | 0,10 | 0,08 | 0,07 | |

Les valeurs de K relatives à l'acide acétique sont *constantes*, tandis que celles du chlorure de potassium *diminuent quand la dilution augmente.*

A cette *anomalie* que présentent les bons électrolytes en général, il n'a pas encore été trouvé d'explication satisfaisante. Or, la connaissance exacte de ce phénomène permettrait de préciser beaucoup la théorie des équilibres en système dissous.

De ce fait, l'étude de l'anomalie acquiert une importance considérable. Aussi, lui avons-nous consacré la troisième partie de notre travail.

D'une façon générale, on peut procéder à cette étude en suivant deux méthodes différentes :

1° Renonçant à la relation d'Ostwald, on peut se proposer de

---

Ostwald, *Z. Ph. Ch.*, 1889, 3, p. 170 et 369.
Bredig, *Z. Ph. Ch.*, 1894, 13, p. 289.

(1) Lunden a réuni en tableaux les valeurs de K pour un grand nombre d'acides et de bases faibles (*Sammlung*, 1909, 14, p. 1).

(2) Ces valeurs ont été empruntées au tableau I, p. 108.

chercher une relation *empirique* qui représente le plus exactement possible les résultats fournis par l'expérience (1).

2° En conservant la relation d'Ostwald, on peut se proposer de trouver l'explication de l'anomalie dans les erreurs qui affectent les valeurs communément admises pour le coefficient d'ionisation.

Nous adopterons la deuxième méthode de préférence à la première, car, avant de renoncer à une relation qui seule jusqu'à présent repose sur des bases théoriques sérieuses, il est logique de rechercher si les variations de K ne résulteraient pas d'erreurs inhérentes à la méthode de vérification.

Cependant, une méthode de vérification qui serait fautive pour les bons électrolytes, ne paraît pas devoir vérifier la loi de dilution pour les électrolytes médiocres. Or, on sait que ces derniers donnent lieu à une vérification satisfaisante. Mais est-ce là une objection à l'emploi de la méthode proposée? Nous ne le croyons pas, car entre les deux classes d'électrolytes, il existe des différences fondamentales qui changent entièrement les conditions de vérification.

Parmi ces différences, nous considérerons plus spécialement celles qui résultent de la forme même de la fonction d'Ostwald.

Dans le chapitre suivant, nous déterminerons donc les principales propriétés de cette fonction.

Avant d'aborder cette étude, et afin de faciliter dans la suite la comparaison des deux classes d'électrolytes, nous avons consigné, dans le tableau suivant, les valeurs de plusieurs grandeurs caractérisant la dissociation électrolytique. Les nombres du tableau se rapportent les uns à un bon électrolyte (le chlorure de potassium), les autres à un demi-électrolyte (l'acide acétique).

TABLEAU

(1) Dans ce cas, l'interprétation théorique de la relation empirique constitue une des parties principales du problème.

TABLEAU I

## CHLORURE DE POTASSIUM

(*Pour les notations, voir p.* 60);

| $V$ = | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1 024 | $\infty$ | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Lambda$ = | 136,0 | 139,7 | 142,4 | 144,8 | 147,0 | 148,2 | | (1) |
| $\Lambda_\infty$ = | | | | | | | 150,2 | (2) |
| $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ = | 0,905 | 0,930 | 0,948 | 0,964 | 0,979 | 0,987 | | |
| $K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)V}$ = | 0,271 | 0,193 | 0,135 | 0,101 | 0,088 | 0,071 | | |
| $\frac{\gamma}{V}$ = | 2,83 | 1,45 | 0,741 | 0,377 | 0,191 | 0,096 | $10^{-2}$ | $\frac{\text{ions gr}}{\text{l}}$ |

## ACIDE ACÉTIQUE (25°) (3)

(*Pour les notations, voir p.* 60)

| $V$ = | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1 024 | $\infty$ | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Lambda$ = | 9,2 | 12,9 | 18,1 | 25,4 | 35,5 | 49,0 | | |
| $\Lambda_\infty$ = | | | | | | | 388 | |
| $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ = | 0,0238 | 0,0333 | 0,0468 | 0,0656 | 0,0914 | 0,1266 | | |
| $K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)V}$ = | 1,82 | 1,79 | 1,79 | 1,80 | 1,80 | 1,77 | $10^{-5}$ | |
| $\frac{\gamma}{V}$ = | 0,0744 | 0,0520 | 0,0366 | 0,0256 | 0,0178 | 0,0124 | $10^{-2}$ | $\frac{\text{ions gr}}{\text{l}}$ |

(1) Les valeurs de $\Lambda$, consignées dans le tableau, sont rapportées à l'ohm ; elles ont été obtenues en faisant la moyenne des valeurs de $\Lambda$ trouvées par OSTWALD, WALDEN, BREDIG et BOLTWOOD. (Réf. KOHLRAUSCH u. HOLBORN ; *Leitvermögen...*, 1898, p. 163.)

(2) La valeur $\Lambda_\infty = 150{,}2$ a été calculée en faisant la somme des mobilités des ions. (KOHLRAUSCH, *Ak. Berlin*, 1902, 26, p. 574) En appliquant la règle d'OSTWALD-BREDIG, avec les coefficients de P.-Th. MULLER et E. BAUER (*J. de Ch. Ph.* 1904, 2, p. 495), on trouve $\Lambda_\infty = 150{,}3$.

(3) Les nombres de ce tableau ont été empruntés à l'ouvrage de P.-Th. MULLER, *Lois fondamentales...*, 1913, p. 65.

## ÉTUDE DE LA FONCTION $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V} = K$

---

Dans le problème de l'anomalie des bons électrolytes, il importe de connaître avant tout le rapport des erreurs relatives de K et de $\gamma$. Calculons ce rapport pour une dilution donnée V que nous supposerons connue exactement ($dV = 0$). En prenant la différentielle logarithmique des deux membres de l'expression

$$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V},$$

il vient

$$\frac{dK}{K} = 2\,\frac{d\gamma}{\gamma} + \frac{d\gamma}{1-\gamma}.$$

En mettant dans le deuxième membre $\frac{d\gamma}{\gamma}$ en facteur, on obtient :

$$\frac{dK}{K} = \frac{d\gamma}{\gamma}\left(2 + \frac{\gamma}{1-\gamma}\right)$$

relation qui donne pour chaque valeur de $\gamma$, la valeur du rapport des deux erreurs. En faisant le calcul, nous obtenons les nombres du tableau suivant :

TABLEAU

TABLEAU II (1)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour | $\gamma = 0$ | $d \ln K =$ | 2 | $d \ln \gamma$ |
| » | 0,01 | » | 2,01 | » |
| » | 0,10 | » | 2,11 | » |
| » | 0,20 | » | 2,25 | » |
| . | . . . . . | . | . . . . . | . |
| » | 0,80 | » | 6,0 | » |
| » | 0,90 | » | 11,0 | » |
| » | 0,95 | » | 21,0 | » |
| » | 0,98 | » | 51,0 | » |
| » | 0,99 | » | 101,0 | » |
| » | 1,00 | » | $\infty$ | » |

En interprétant à l'aide du tableau II les valeurs du coefficient d'ionisation fournies par le tableau I, nous trouvons des différences fondamentales entre les deux classes d'électrolytes.

Ainsi, l'examen du tableau I nous montre que, dans la région des solutions diluées (V = 100 à V = 1 000), un demi-électrolyte (2) présente un coefficient d'ionisation $\gamma$ inférieur à 0,10, tandis qu'un bon électrolyte (3) possède, dans la même région, un coefficient d'ionisation $\gamma$ supérieur à 0,95.

En nous reportant au tableau II pour les valeurs précédentes de $\gamma$, on voit :

1° Que le rapport des erreurs relatives de K et de $\gamma$ conserve une valeur sensiblement constante, égale à deux, dans le cas d'un de demi-électrolyte;

2° Que ce rapport augmente rapidement avec la dilution pour un bon électrolyte, considéré en solution diluée.

Nous pouvons déduire de là les deux conséquences suivantes, caractéristiques pour les deux groupes d'électrolytes.

*1re Conséquence.* — Pour un *demi-électrolyte,* les erreurs relatives de K et de $\gamma$ sont du même ordre de grandeur.

---

(1) Ostwald a indiqué pour le rapport des valeurs du même ordre (*Z. Ph. Ch.,* 1888, 2, p. 280).

(2) Du type de l'acide acétique.

(3) Du type du chlorure de potassium.

Pour un *bon électrolyte*, au contraire, une faible erreur relative de $\gamma$ peut entraîner pour K une erreur relative considérable.

Il en résulte que la vérification de la loi des masses se fera plus facilement dans le cas des électrolytes médiocres que dans celui des bons électrolytes.

2e *Conséquence.* — Dans le cas des demi-électrolytes, le rapport des erreurs relatives de K et de $\gamma$ étant sensiblement constant, toutes les valeurs de $\gamma$ proportionnelles aux $\gamma$ vrais, permettront de calculer des valeurs constantes de K.

Or, des erreurs commises dans l'évaluation de $\Lambda\infty$ conduisent précisément à des valeurs de $\gamma$ proportionnelles aux valeurs exactes.

Dans la détermination de la constante d'un bon électrolyte, la connaissance rigoureuse de $\Lambda\infty$ est donc indispensable; alors que pour les demi-électrolytes, des valeurs même inexactes de $\Lambda\infty$ permettront de calculer pour K des valeurs constantes (1).

*Conclusion.* — De la forme même de la fonction d'Ostwald, il résulte que des valeurs constantes de K se trouveront plus difficilement pour les bons électrolytes que pour les électrolytes médiocres.

Nous chercherons donc si les variations de K, observées pour les bons électrolytes, ne sont pas imputables entièrement à des erreurs commises sur $\gamma$.

Pour cela, nous rappellerons d'abord les nombreuses causes d'erreur pouvant affecter les valeurs du coefficient d'ionisation; puis nous chercherons si, en modifiant légèrement les valeurs de $\gamma$ fournies par l'expérience, on peut rendre constantes les valeurs de K.

---

(1) Dans l'ouvrage de P.-Th. Muller (*loc. cit.*, p. 65), on trouve une confirmation de cette remarque, par le calcul. On obtient en effet une constante pour l'acide acétique en adoptant pour $\Lambda\infty$ soit la valeur 388, soit la valeur très différente 406.

# ÉTUDE DES CAUSES D'ERREUR POUVANT AFFECTER LES MESURES DU COEFFICIENT D'IONISATION $\gamma$

En solution diluée, $\gamma$ se détermine le plus souvent par la conductibilité électrique à l'aide de la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda \infty}$.

Pour évaluer le degré de précision de cette méthode de mesure, nous comparerons d'abord les résultats qu'elle fournit à ceux que l'on obtient par la cryoscopie. Ensuite, nous étudierons les causes d'erreur pouvant fausser la méthode électrique.

**1° Comparaison des valeurs du coefficient d'ionisation fournies par les méthodes électrique et cryoscopique.** — Dans notre travail, nous considérons uniquement des solutions de dilution supérieure à 100 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$. Or, la méthode cryoscopique ne s'applique, en général, que pour des dilutions inférieures à 100.

Flügel, cependant, par une technique spéciale et dans le but, précisément, de comparer en solution diluée les valeurs de $\gamma$ obtenues par les deux méthodes, a déterminé des abaissements de point de congélation en solution de dilution supérieure à 100 et allant jusqu'à 1 000 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$.

Flügel, *Z. Ph. Ch.*, 1912, 79, p. 577.

Entre les résultats fournis par deux séries de déterminations, l'auteur a trouvé des différences positives ou négatives, qu'il estime assez grandes pour que l'on puisse affirmer que les deux méthodes ne sont pas équivalentes, même aux hautes dilutions considérées.

Nous ferons remarquer, cependant, que ces différences sont souvent très faibles et n'atteignent qu'exceptionnellement 3 %. Elles ne deviennent importantes que pour les solutions plus concentrées.

Ainsi, d'après Jones et Pearce, en solution de dilution inférieure à $100 \frac{1}{\text{éq. gr}}$ les coefficients d'ionisation cryoscopiques sont nettement plus grands que les coefficients d'ionisation électriques.

Ces auteurs admettent que l'hydratation des ions produit, d'une part, une augmentation de concentration qui augmente l'abaissement du point de congélation et par suite le $\gamma$ cryoscopique. D'autre part, l'hydratation, produisant un alourdissement des ions, diminuerait la conductibilité et par suite le $\gamma$ électrique.

D'ailleurs, quelle que soit l'explication des faits, ceux-ci établissent que les méthodes, électrique et cryoscopique, donnent pour les coefficients d'ionisation des valeurs différentes. Mais en solution diluée, les différences sont faibles et n'atteignent qu'exceptionnellement 3 %.

2° **Discussion de la méthode électrique.** — Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut (p. 112), le coefficient d'ionisation des corps en solution diluée se détermine presque exclusivement par la conductibilité électrique, à l'aide de la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda \infty}$.

L'exactitude de cette méthode dépend des trois facteurs suivants :

1° Exactitude de la relation $\frac{\Lambda}{\Lambda \infty}$;

2° Précision des mesures de $\Lambda$;

3° Précision de l'évaluation de $\Lambda \infty$.

---

Jones and Pearce, *Am. Ch. J.*, 1907, 38, p. 683.

1° *Exactitude de la relation* $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$. — Nous avons vu que la relation théorique exacte

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad \frac{u_a + u_c}{v_a + v_c}$$

ne peut se réduire à la relation

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

que dans le cas limite d'une solution infiniment diluée (p. 7).

Bien que les erreurs de $\gamma$, imputables à la relation simplifiée, soient faibles quand on considère des solutions diluées ($V = 100$ à $V = 1\,000$), il ne faut pas oublier, cependant, que ces erreurs existent et que, dans certains cas, elles peuvent devenir appréciables.

Ainsi, du fait que la relation d'Ostwald $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V} = K$ est très sensible aux erreurs de $\gamma$, lorsque $\gamma$ est voisin de 1, il résulte que des erreurs de $\gamma$ même faibles peuvent entraîner pour K des erreurs sensibles et, par suite, les variations de K observées pour les bons électrolytes peuvent provenir, au moins en partie, de l'emploi de la relation simplifiée.

2° *Précision des mesures de* $\Lambda$ (1). — Les déterminations de conductibilité se font le plus souvent par la méthode de Kohlrausch, dite au courant alternatif et au téléphone (p. 27).

Cette méthode est en effet très rapide, mais elle n'est pas à l'abri de toute critique. Les résultats qu'elle fournit dépendent dans une large mesure des conditions expérimentales (2). Récemment, Hartley et Barrett ont insisté, en particulier, sur le fait qu'en modifiant la nature du courant alternatif, on trouvait pour la conductibilité d'une même solution des valeurs différant en moyenne de 1/2 %.

---

(1) Voir aussi p. 18.

(2) Les conditions expérimentales interviennent surtout en agissant sur la polarisation des électrodes.

Hartley et Barrett, *J. of. Ch. Soc.*, 1913, 103, p. 786.

Pour estimer le degré de précision de la méthode au courant alternatif, il serait nécessaire de la comparer avec la méthode plus correcte de Lippmann-Bouty. Mais il ne semble pas qu'on ait attaché à cette comparaison toute l'importance qu'elle mérite. Les observations de Bouty et Foussereau et celles de D. Berthelot ne permettent pas de conclure de façon précise; cependant elles jettent un doute très net sur la précision de la méthode de Kohlrausch en solution diluée.

3° *Exactitude des déterminations de* $\Lambda_\infty$. — La conductibilité équivalente limite $\Lambda_\infty$ est affectée, *a priori*, par les mêmes causes d'erreur que celles qui interviennent dans les mesures de la conductibilité $\Lambda$.

Mais, les valeurs de $\Lambda_\infty$, en tant que valeurs limites, comportent en outre des causes d'erreur particulières. Nous les indiquerons sommairement en rappelant les principales méthodes qui servent à la mesure de $\Lambda_\infty$.

La *méthode directe* consisterait à diluer la solution étudiée jusqu'à obtenir pour $\Lambda$ des valeurs constantes. Mais ce procédé ne peut donner de bons résultats, car la conductibilité équivalente n'atteint sa limite qu'aux hautes dilutions (1) où les mesures exactes de conductibilité sont illusoires (par les méthodes actuelles).

On détermine souvent la conductibilité limite par des *méthodes d'extrapolation* dont le principe est le suivant : on mesure la con-

---

Bouty et Foussereau, *Bull. des Séances Soc. Franç. de Physique*, 1885, p. 163.

D. Berthelot, *Ann. Ch. et Ph.*, 1891, 23, p. 30 et p. 35.

(1) Kohlrausch (*Wied. Ann.*, 1885, 26, p. 198) estime que pour les sels du type KCl, la limite de $\Lambda$ est atteinte entre $V = 5000$ et $V = 10000$. White et Jones (*Am. Chem. J.*, 1910, 44, p. 159), admettent que les sels organiques de sodium atteignent la limite dès la dilution $V = 2000$.

Enfin, pour fixer les idées, nous rappellerons que les déterminations exactes de conductibilité deviennent fort difficiles au delà de $V = 1000$ et que, pour cette dilution, la différence $\Lambda_\infty - \Lambda$ est encore égale à deux ou trois unités pour les sels du type KCl (règle d'Ostwald-Bredig).

ductibilité de solutions de dilution moyenne; puis, en choisissant convenablement les valeurs de p et de q, on cherche une relation de la forme (1)

$$\Lambda_o - \Lambda = K\,\Lambda^p\,C^q$$

qui représente le mieux possible les résultats fournis par l'expérience (2).

La relation étant définie, elle permet de trouver $\Lambda_o$ par extrapolation.

On peut procéder par *extrapolation arithmétique* à l'aide de la formule de P.-Th. Muller p. ex., ou en appliquant la règle d'Ostwald-Bredig qui en résulte.

On peut aussi *extrapoler graphiquement*, en ayant soin d'éviter les difficultés d'une extrapolation curviligne, par un choix judicieux des variables qui rende la fonction linéaire (3).

Cette méthode est souvent employée, mais elle comporte, *a priori*, tous les risques de l'extrapolation.

Un troisième procédé consiste à calculer $\Lambda\,\infty$ en faisant la *somme des mobilités des ions* (loi de Kohlrausch).

$$\Lambda_\infty = l_a + l_c$$

Cette méthode est celle qu'on utilise en général, en prenant pour les mobilités les valeurs déterminées pour la plupart par Kohlrausch et ses collaborateurs.

Nous ferons remarquer cependant que l'exactitude de ces valeurs est discutable. En effet, la détermination des mobilités est

---

(1) Nous désignons, par $\Lambda_o$ la conductibilité limite que nous représentons en général par $\Lambda_\infty$, car dans la relation intervient la concentration C, au lieu de la dilution V que nous considérons d'habitude.

(2) On voit facilement qu'en faisant varier les valeurs de p et q, on obtient la formule de dilution d'Ostwald et toute la série des relations empiriques qu'on a proposées pour les bons électrolytes (relations de P.-Th. Muller, d'Ostwald-Bredig, de Rudolphi, etc., Voir Noyes, *The Élect. conduct.*. 1907, p. 48).

(3) Voir Noyes, *loc. cit.*, p. 49 et 50.

basée, d'une part, sur la mesure d'un *nombre de transport*, mesure qu'il conviendrait de répéter et de discuter plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici. D'autre part, les mobilités résultent de déterminations de $\Lambda$ et de calculs d'extrapolation, qui ne peuvent prétendre à une grande rigueur.

En fait, plusieurs auteurs ont été amenés à considérer comme trop grandes les mobilités déterminées par Kohlrausch. Ainsi, à partir de déterminations nouvelles, Drucker calcule une mobilité de Br égale à 65,5, tandis que Kohlrausch indique, pour cette mobilité, la valeur 67,6. Bates a même calculé tout une série de mobilités inférieures en moyenne de 1/2 % à celles qu'indique Kohlrausch.

Cependant, cette question est loin d'être élucidée, car tout récemment, Boizard intervint à nouveau en faveur d'une série de mobilités voisines de celles de Kohlrausch.

Aussi, dans notre étude de l'anomalie des bons électrolytes, avons-nous toujours attribué une importance particulière aux causes d'erreur pouvant affecter les valeurs de $\Lambda\infty$.

*En résumé*, des causes d'erreur nombreuses peuvent affecter les valeurs du coefficient d'ionisation, déterminées par le courant alternatif et la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$; parmi ces causes d'erreur, une des plus importantes semble provenir de l'incertitude qui règne sur les valeurs de $\Lambda\infty$.

Nous chercherons dans la suite si, en modifiant légèrement les $\gamma$ fournis par l'expérience, il est *possible* de calculer une constante pour les bons électrolytes en solution diluée.

---

Drucker, Tarle et Gomez, *Z. für Elektroch.*, 1913, 19, p. 8.
Bates, *J. of Am. Ch. Soc.*, 1913, 35, p. 519.
Boizard, *J. de Ph.*, 1913, 3, p. 701.

## CALCUL D'UNE CONSTANTE POUR LES BONS ÉLECTROLYTES A PARTIR DES $\gamma$ EXPÉRIMENTAUX MODIFIÉS

---

Pour fixer les idées, nous considérerons l'exemple de KCl dont les $\gamma$ expérimentaux et les K correspondants figurent dans le tableau I, p. 108.

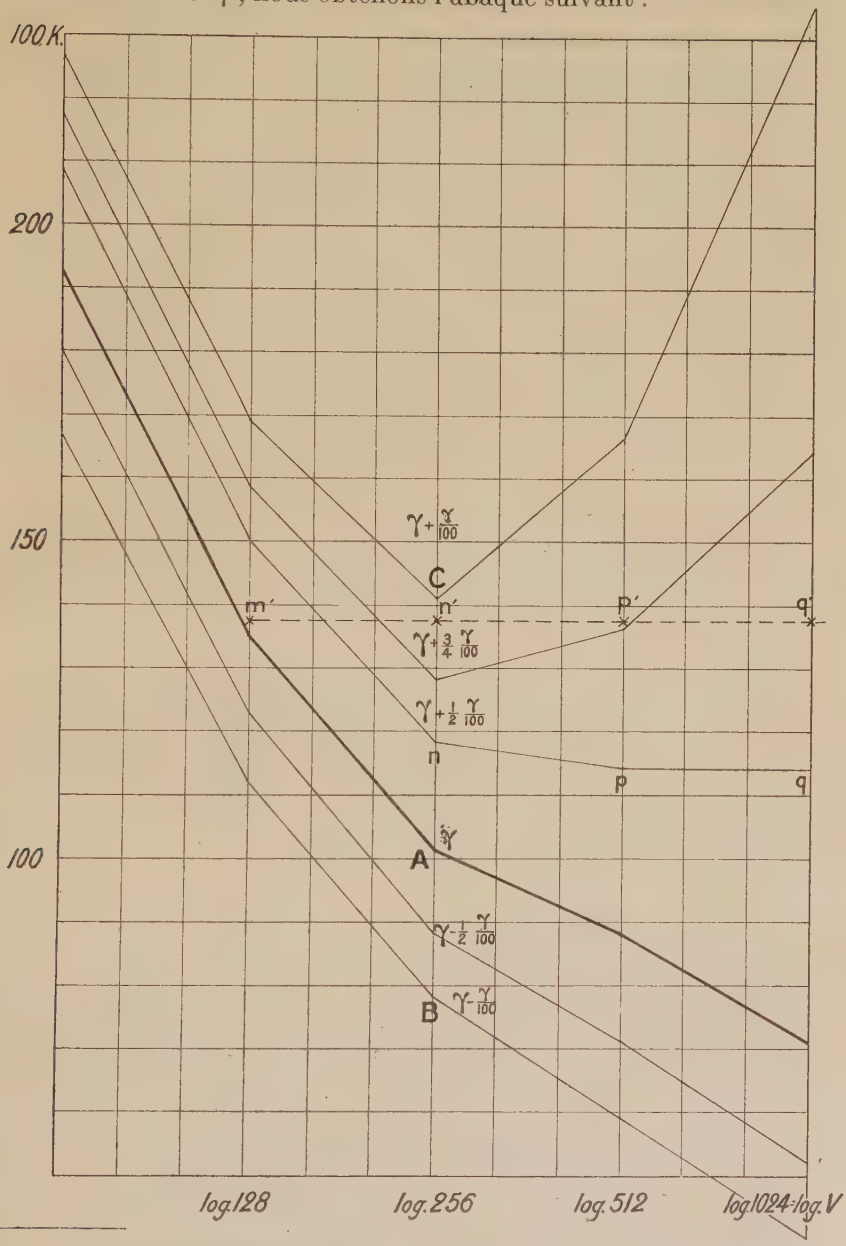
Nous chercherons ce que deviennent les valeurs de K lorsqu'on fait varier $\gamma$ dans les limites de $\pm$ 1 %. En nous rappelant que la principale cause d'erreur de $\gamma$ peut provenir d'une erreur commise sur $\Lambda\infty$, nous sommes amené à modifier toute la série des coefficients d'ionisation dans le même rapport.

Les différentes valeurs de $\gamma$ ainsi obtenues fournissent pour K des valeurs que nous avons réunies dans le tableau suivant :

| | | V = | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | $\frac{1}{\text{éq.gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma - 1\,\frac{\gamma}{100}$ | : 100 | K = | 167 | 142 | 78 | 59 | 40 | » |
| $\gamma - \frac{1}{2}\,\frac{\gamma}{100}$ | : » | = | 180 | 123 | 88 | 71 | 52 | » |
| $\gamma$ | : » | = | **193** | **135** | **101** | **88** | **71** | » |
| $\gamma + \frac{1}{2}\,\frac{\gamma}{100}$ | : » | = | 209 | 150 | 118 | 114 | 114 | » |
| $\gamma + \frac{3}{4}\,\frac{\gamma}{100}$ | : » | = | 218 | 159 | 128 | 136 | 164 | » |
| $\gamma + 1$ | : » | = | 227 | 169 | 141 | 166 | 285 | » |

En construisant, à l'aide des nombres précédents, les courbes

qui représentent K en fonction de V (1) pour les différentes séries de valeurs de $\gamma$, nous obtenons l'abaque suivant :




(1) Ces courbes représentent plus exactement 100 K en fonction de log V.

Avec le système de coordonnées adopté, les valeurs constantes de K seraient représentées, dans le graphique précédent, par une droite horizontale.

En construisant la courbe des K, calculée à l'aide des $\gamma$ expérimentaux, nous avons trouvé une courbe, intitulée $\gamma$, qui baisse rapidement à mesure que V augmente (1).

Mais, d'après ce qui précède, les coefficients d'ionisation n'étant pas connus exactement, nous aurions pu trouver à la dilution 256, p. ex., au lieu du point A (situé sur la courbe $\gamma$) un point quelconque compris entre B et C (ces deux points étant sur les courbes $\gamma - \frac{\gamma}{100}$ et $\gamma + \frac{\gamma}{100}$). Nous aurions donc pu trouver, au lieu de la courbe descendante $\gamma$, une ligne telle que n p q, qui est sensiblement horizontale et qui correspond aux $\gamma$ primitifs augmentés de 1/2 %.

D'une façon générale, en modifiant les $\gamma$ expérimentaux d'une quantité inférieure à 1 %, mais déterminée pour chaque dilution, nous voyons qu'il est possible de calculer pour K des valeurs constantes, représentées par une droite horizontale telle que m′ n′ p′ q′ (2).

La possibilité de trouver une constante est confirmée, d'ailleurs, par des travaux récents de Drucker. Cet auteur, ayant effectué de nouvelles mesures de la mobilité de Br, en déduit en effet, pour KBr, une valeur de $\Lambda\infty$ permettant de calculer des $\gamma$ qui vérifient la loi de dilution entre V = 50 et V = 1 000.

---

(1) On sait, en effet, que, pour les bons électrolytes en solution diluée, K diminue quand V augmente.

(2) Nous ferons remarquer qu'une droite horizontale présentant une certaine longueur, tout en restant comprise entre les courbes extrêmes considérées, ne peut être tracée que dans la région des solutions diluées. Cela résulte de la forme même des courbes. Donc, en modifiant légèrement les valeurs de $\gamma$, fournies par l'expérience, on ne pourra trouver une constante que dans le cas des solutions diluées.

En solution concentrée, les phénomènes sont plus complexes; dans ce cas, ou bien les $\gamma$ expérimentaux s'écartent beaucoup plus des $\gamma$ vrais, ou bien la loi des masses elle-même n'est pas applicable.

Drucker, Tarle et Gomez, *Z. für Elektroch.*, 1913, 19, p. 10.

*En résumé,* il résulte de ce qui précède que, en solution diluée, il suffit de modifier *légèrement* les $\gamma$ expérimentaux pour obtenir des valeurs constantes de K, même pour les bons électrolytes.

Or, nous savons que les valeurs de $\gamma$, déterminées par la méthode de KOHLRAUSCH, n'offrent pas une grande précision.

Donc, les valeurs de $\gamma$ ainsi obtenues ne suffisent pas pour infirmer la loi de dilution.

Ainsi, malgré les vérifications défectueuses auxquelles donne lieu la loi des masses, il est possible que, dans de bonnes conditions, elle soit cependant vérifiable pour les bons électrolytes.

Dans les chapitres suivants, nous essaierons donc de déterminer effectivement la constante K.

# DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'UN BON ÉLECTROLYTE

## en solution diluée

---

Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'une des principales causes d'erreur affectant les valeurs de $\gamma$, et par suite celles de K, provient de la connaissance imparfaite de $\Lambda\infty$. En outre, nous avons montré qu'on pouvait calculer une constante pour les demi-électrolytes, même en utilisant des valeurs inexactes de $\Lambda\infty$. Pour les bons électrolytes, au contraire, seules les valeurs exactes de $\Lambda\infty$ peuvent donner une constante.

Dans les recherches suivantes, nous nous sommes donc proposé de déterminer la constante d'un bon électrolyte, par des procédés qui ne préjugent rien de la valeur de $\Lambda\infty$. Dans ce but, nous avons utilisé successivement la méthode des solutions isoioniques et un procédé de calcul basé sur l'emploi de la méthode des moindres carrés.

### DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE K DU CYANACÉTATE DE SODIUM, PAR LA MÉTHODE DES SOLUTIONS ISOIONIQUES

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous rappellerons sommairement les propriétés des solutions isoioniques.

Deux solutions sont dites *isoioniques* (1) lorsqu'elles ont un

---

(1) *Réf. :* P.-Th. Muller, *Lois fondamentales...*, p. 80.

ion commun et que le coefficient d'ionisation des corps dissous ne change pas quand on mélange les solutions (1).

Soient donc deux solutions isoioniques (I) et (II) et supposons qu'on mélange un volume $a_1$ de (I) avec un volume $a_2$ de (II).

Il résulte de la définition précédente d'une part, et de considérations antérieures sur la conductibilité des mélanges d'autre part, que la conductivité $\varkappa$ du mélange ainsi obtenu s'exprime en fonction des conductivités $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ des solutions primitives, par la relation

$$(a_1 + a_2)\,\varkappa = a_1\,\varkappa_1 + a_2\,\varkappa_2$$

En particulier, si on effectue le mélange volume à volume, on a : $a_1 = a_2$ et, par suite :

$$2\,\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2$$

*Inversement,* si en mélangeant deux solutions homoioniques, volume à volume, on trouve :

$$2\,\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2$$

nous admettrons que les solutions primitives sont isoioniques.

Or, Arrhenius a démontré que deux solutions isoioniques (2) ont des concentrations ioniques égales.

On peut donc déterminer la concentration ionique, et par suite le coefficient d'ionisation d'un électrolyte, en le comparant à un homoionique de coefficient d'ionisation connu.

Pour déterminer par exemple le coefficient d'ionisation du cyanacétate de sodium en solution aqueuse, nous opérerons de la façon suivante :

Nous préparerons d'abord, comme terme de comparaison, une

---

(1) Arrhenius appelle *isohydriques* les solutions précédentes, dans le cas particulier où l'ion commun est l'ion hydrogène (*Z. Ph. Ch.*, 1888, 2, p. 284).

(2) Pour la démonstration, nous renvoyons au mémoire de l'auteur (*loc. cit.*). Nous rappellerons seulement que cette démonstration suppose la loi des masses applicable et la mobilité des ions invariable.

solution d'acide cyanacétique de titre connu; puis nous préparerons une série de solutions de cyanacétate de sodium à différentes dilutions. Enfin nous mélangerons, volume à volume, la solution acide, successivement avec chacune des solutions salines.

En mesurant la conductibilité électrique des différentes solutions ainsi obtenues, nous trouverons la solution de cyanacétate de sodium satisfaisant à la condition

$$2\,\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2$$

Cette solution saline et la solution acide type sont donc isoioniques. Par suite, les concentrations ioniques des deux solutions sont égales, et un calcul simple permettra de trouver le coefficient d'ionisation du sel, en fonction du coefficient d'ionisation connu de l'acide.

Pour fixer les idées, dans ce qui précède, nous avons considéré l'exemple des dérivés cyanacétiques. Dans la suite, nous étudierons effectivement ces produits et cela pour deux raisons : d'une part, l'acide cyanacétique suivant la loi de dilution, les coefficients d'ionisation de l'acide peuvent être exacts. D'autre part, l'acide étant relativement fort, les conductibilités de l'acide et du sel de sodium sont du même ordre de grandeur. Ces deux conditions sont favorables à la comparaison que nous nous proposons de faire.

Avant d'exposer les résultats de nos mesures, nous donnerons quelques indications sur la préparation des matières premières et sur la technique employée.

L'**acide cyanacétique** est un solide blanc, hygroscopique. Après dessiccation dans le vide sulfurique, la pureté du produit a été contrôlée par le point de fusion et l'acidité :

Le point de fusion est de 69-70°, comme l'indique Beilstein.

Le titrage nous a donné une différence de — 0,5 % entre l'acidité trouvée et calculée.

Le **cyanacétate de sodium** a été préparé en neutralisant une solution alcoolique de l'acide par une solution d'alcoolate de

sodium, suivant le mode général de préparation décrit p. 22. Le sel précipité a été essoré immédiatement; il se présente sous forme d'un solide blanc, très hygroscopique.

*Dosage du sodium.*

0,2643 gr sel Na ↦ 0,1746 gr $So_4$ $Na_2$ ↦ 21,39 Na %
Calculé (poids atomiques Küster, 1910) 21,49 »

**Préparation des solutions titrées.** — Toutes les solutions titrées, examinées dans ce travail, ont été obtenues à partir de l'acide et du sel secs. Ces substances étant très hygroscopiques, nous les avons pesées dans des vases à tarer, et, avant d'effectuer les pesées finales, nous avons placé ces vases pendant plusieurs heures dans le vide sulfurique. On évite ainsi toute trace d'humidité.

**Mélange des solutions.** — Les mélanges volume à volume des solutions d'acide et de sel ont été opérés de la façon suivante :

Dans un ballon jaugé, nous avons mesuré 250 $cm^3$ de solution acide. Puis, nous les avons introduits dans un ballon de 500 $cm^3$, lavé préalablement avec la solution saline. Enfin, nous avons rincé plusieurs fois le ballon de 250 $cm^3$ avec les solutions de sel de sodium, et avec les solutions de rinçage nous avons ajusté au trait de jauge dans le ballon de 500 $cm^3$.

Nous avons pris la précaution de mélanger des solutions à la même température.

**Mesure des conductibilités.** — Nous avons déterminé les conductibilités à 25°, en nous conformant au mode opératoire indiqué p. 27.

Afin d'obtenir, dans tous les cas, un minimum de son aussi net que possible, nous avons utilisé un appareil à électrodes polies ou à électrodes platinées, suivant la concentration des solutions étudiées. En mesurant un certain nombre de solutions avec les deux appareils, nous nous sommes assuré, d'ailleurs, que les résultats ainsi obtenus sont comparables.

Dans cette série d'expériences, nous n'avons pas tenu compte de la conductibilité propre de l'eau; la correction serait trop incer-

taine pour les solutions acides. Mais nous avons pris la précaution d'utiliser de l'eau très pure, dont la conductivité était au plus de $1.\ 10^{-6}\ \frac{1}{\text{ohm cm}}$.

Les tableaux I et II contiennent les valeurs trouvées pour la conductivité des solutions d'acide cyanacétique et des solutions de cyanacétate de sodium (à 25°).

Dans la première colonne de ces tableaux sont indiquées les dilutions. Dans la deuxième et la troisième figurent les valeurs de la conductivité, fournies par l'expérience ; chacune de ces valeurs est la moyenne de plusieurs déterminations faites sur une même solution.

Nous ferons remarquer en outre, que *tous* les nombres d'une même *colonne* se rapportent à des mesures effectuées sur des solutions préparées indépendamment l'une de l'autre (sauf les derniers nombres correspondant aux dilutions V = 1000 et V = 1024). Au contraire, les conductivités se trouvant sur une même *ligne*, résultent de déterminations faites sur une même solution, mais avec deux appareils différents.

Enfin, les deux dernières colonnes contiennent les moyennes obtenues à partir des nombres des colonnes précédentes (Dans le calcul de ces moyennes on a tenu compte des coefficients mis entre parenthèses).

TABLEAU I

ACIDE CYANACÉTIQUE

**Conductivités à 25° exprimées en $\frac{1}{\text{ohm cm}}$**

| DILUTIONS | APPAREIL AYANT SERVI AUX MESURES | | MOYENNES | |
|---|---|---|---|---|
| | BÜTTGER électrodes polies | KOHLRAUSCH électrodes platinées | | |
| V = 64 $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | | 23,575<br>23,586 | | $23,580.10^{-4}\ \frac{1}{\text{ohm cm}}$ |
| 128 » | 14,862 (1)<br>14,890 (1) | 14,881 (2)<br>14,881 (2) | 14,875<br>14,88 | 14,878 » » |
| 256 » | 9,1770<br>9,2007 (1) | 9,1811<br>9,2035 (2) | 9,1790<br>9,2026 | 9,1908 » » |
| 512 » | 5,4673 | 5,4865 | 5,4769 | 5,4769 » » |
| 1024 (*) » | 3,1100 | 3,1072 | | 3,1086 » » |

(*) La solution 1024 a été obtenue par dilution de la solution 512.

TABLEAU II

## CYANACÉTATE DE SODIUM

**Conductivités à 25° exprimées en $\frac{1}{\text{ohm cm}}$**

| DILUTIONS | APPAREIL AYANT SERVI AUX MESURES | | MOYENNES | |
|---|---|---|---|---|
| | BÜTTGER électrodes polies | KOHLRAUSCH électrodes platinées | | |
| V = 125 l. éq. gr. | | 6.9104 | | $6{,}9104.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ |
| 150 » | | 5,7813<br>5,7875 | | 5,7844 » » |
| 175 » | | 4,9709<br>4,9718 | | 4,9714 » » |
| 200 » | 4,3834 (1) | 4,3638 (2) | 4,3703<br>4,3881 | 4,3792 » » |
| 225 » | 3,9020<br>3,8942 | 3,8925 | 3,9020 (1)<br>3,8934 (2) | 3,8963 » » |
| 250 » | 3,5148<br>3,5246 | 3,5238 | 3,5148 (1)<br>3,524 (2) | 3,5209 » » |
| 275 » | 3,2260<br>3,2114 | 3,2036 | 3,2260 (1)<br>3,208 (2) | 3,2140 » » |
| 300 » | 2,9440 | 2,9380 | | 2,9410 » » |
| 350 » | 2,5367 | | | 2,5367 » » |
| 375 » | 2,3789<br>2,3818 | | | 2,3804 » » |
| 400 » | 2,2307 | | | 2,2307 » » |
| 425 » | 2,1058<br>2,0986 | | | 2,1022 » » |
| 450 » | 1,9882 | | | 1,9882 » » |
| 475 » | 1,8883 | | | 1,8883 » » |
| 500 » | 1,7963 | 1,7966 | | 1,7965 » » |
| 1000 (*) » | 0,9144 (2) | 0,9121 (1) | | 0,9136 » » |

(*) La solution 1000 a été obtenue par dilution de la solution 500.

**Coefficients d'ionisation de l'acide cyanacétique.** — La relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ nous permet de calculer les coefficients d'ionisation de l'acide cyanacétique. Ces coefficients d'ionisation nous seront utiles dans la suite.

Les valeurs de $\Lambda$ qui entrent dans l'expression de $\gamma$ se déduisent des valeurs connues de $\varkappa$ (1) par la relation $\Lambda = 10^3 \varkappa V$.

La valeur de $\Lambda_\infty$ s'obtient de la façon suivante : on calcule d'abord la conductibilité limite du sel de sodium. Pour cela, on applique la règle d'Ostwald-Bredig (2) aux conductibilités $\Lambda$ qui résultent des valeurs de $\varkappa$ indiquées dans le tableau II. On trouve ainsi :

$$\Lambda_\infty \text{ sel Na} = 93{,}6$$

Puis on en déduit la conductibilité limite de l'acide par la relation :

$$\Lambda_\infty \text{ acide} = \Lambda_\infty \text{ sel Na} - \text{mob. Na} + \text{mob. H}$$

relation dans laquelle

$$\Lambda_\infty \text{ sel Na} = 93{,}6, \qquad \text{mob. Na} = 51, \qquad \text{mob. H} = 350$$

d'où il résulte :

$$\Lambda_\infty \text{ acide} = 392{,}6$$

A l'aide des valeurs de $\Lambda$ et $\Lambda_\infty$ ainsi déterminées, on calcule pour le coefficient d'ionisation $\gamma$ de l'acide aux différentes dilutions V les valeurs suivantes (3) :

| V = | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma$ = | 0,384 | 0,485 | 0,599 | 0,714 | 0,811 |

(1) Voir tableau I, p. 126.

(2) Avec les coefficients de P.-Th. Muller et E. Bauer, ou des coefficients qui en résultent par interpolation (*J. de Ch. Ph.*, 1904, 2, p. 495).

(3) Les coefficients d'ionisation de l'acide ont été calculés à partir du $\Lambda_\infty$ de l'acide, qui résulte lui-même de la conductibilité limite du sel. Mais ce fait n'enlève pas à la méthode son caractère essentiel, celui de ne rien

A partir de ces nombres, nous déterminerons les coefficients d'ionisation du sel de sodium, en utilisant la propriété des solutions isoioniques rappelée plus haut.

Dans ce but, nous mélangerons les trois solutions acides V = 64, 128 et 256, successivement avec les différentes solutions salines mentionnées dans le tableau II. Nous mesurerons ensuite la conductivité $\varkappa$ des mélanges ainsi obtenus. Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau III, pour lequel nous avons adopté la disposition des tableaux I et II.

TABLEAU

préjuger de la valeur de la conductibilité limite du sel. En effet, ce qu'il importe avant tout, c'est d'avoir un terme de comparaison, dont les coefficients d'ionisation soient vraisemblables. Or, nous admettrons qu'ils le sont, puisqu'ils vérifient de manière satisfaisante la loi de dilution (bien que l'acide soit relativement fort). A l'aide des valeurs de $\gamma$ indiquées pour l'acide, nous calculons, en effet, pour K les valeurs suivantes :

| V = | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K = | 3,7 | 3,6 | 3,5 | 3,5 | 3,4. $10^{-3}$ | » |

TABLEAU III

## MÉLANGES
### d'acide cyanacétique et de cyanacétate de sodium

**Conductivités à 25° exprimées en $\frac{1}{\text{ohm cm}}$**

Les mélanges sont faits volume à volume, et les dilutions V consignées dans le tableau se rapportent aux solutions que l'on mélange.

| DILUTIONS | APPAREIL AYANT SERVI AUX MESURES | | MOYENNES | |
|---|---|---|---|---|
| | BÖTTGER électrodes polies | KOHLRAUSCH électrodes platinées | | |
| **Acide V = 64** $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | | | | |
| + Sel Na V = 125 » | | 14,440 | | $14{,}440.10^{-4}$ $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ |
| » 150 » | | 14,415<br>14,414 | | 14,415 » » |
| » 175 » | | 14,428<br>14,440 | | 14,434 » » |
| » 200 » | | 14,394 | | 14,394 » » |
| **Acide V = 128** $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | | | | |
| + Sel Na V = 200 » | 9,2334 | 9,2421 | | 9,2378 » » |
| » 225 » | 9,176<br>9,1521 (2) | 9,1711<br>9,2003 | 9,1736<br>9,1682 | 9,1709 » » |
| » 250 » | 9,146<br>9,1435 (2) | 9,1640<br>9,1950 | 9,155<br>9,1607 | 9,1579 » » |
| » 275 » | 9,119<br>9,1397 | 9,0868<br>9,1277 | 9,1039<br>9,1337 | 9,1188 » » |
| » 300 » | 9,1176 | 9,1174 | | 9,1175 » » |
| **Acide V = 256** $\frac{\text{l.}}{\text{éq. gr.}}$ | | | | |
| + Sel Na V = 350 » | 5,6858 | 5,7057 | | 5,6957 » » |
| » 375 » | 5,6769<br>5,6769 | 5,6899<br>5,6769 | 5,6834<br>5,6769 | 5,6801 » » |
| » 400 » | 5,6400 | 5,6475 | | 5,6438 » » |
| » 425 » | 5,6400<br>5,6494 | 5,6329<br>5,6601 | 5,6365<br>5,6565 | 5,6465 » » |
| » 450 » | 5,6246 | 5,6195 | | 5,6220 » » |
| » 475 » | 5,6148 | 5,6202 | | 5,6175 » » |

Enfin, à l'aide des conductivités précédentes $\varkappa$ et des conductivités $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$, consignées dans les tableaux I et II, nous calculons, pour les différents mélanges étudiés, les valeurs de l'expression $2\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$ indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

**MÉLANGES**

**d'acide cyanacétique et de cyanacétate de sodium**

**Valeurs de la différence :** $2\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$

$\varkappa$ est la conductivité du mélange ;
$\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont les conductivités des solutions que l'on mélange ;
V représente la dilution des mêmes solutions.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide V = 64 + Sel Na | V = 125 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ | diff. = $-1{,}610.10^{-4}$ | $\frac{1}{\text{ohm cm}}$ |
| | » 150 » | » $-0{,}534$ | » » |
| | » 175 » | » $+0{,}317$ | » » |
| | » 200 » | » $+0{,}829$ | » » |
| | » ∞ | $2(\varkappa \text{ac. } 128) - \varkappa \text{ac. } 64 = +6{,}176$ | » » |
| Acide V = 128 + Sel Na | V = 200 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ | diff. = $-0{,}782$ | » » |
| | » 225 » | » $-0{,}432$ | » » |
| | » 250 » | » $-0{,}083$ | » » |
| | » 275 » | » $+0{,}145$ | » » |
| | » 300 » | » $+0{,}416$ | » » |
| | » ∞ | $2(\varkappa \text{ac. } 256) - \varkappa \text{ac. } 128 = +3{,}503$ | » » |
| Acide V = 256 + Sel Na | V = 350 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$ | diff. = $-0{,}3361$ | » » |
| | » 375 » | » $-0{,}2110$ | » » |
| | » 400 » | » $-0{,}1339$ | » » |
| | » 425 » | » 0 | » » |
| | » 450 » | » $+0{,}0650$ | » » |
| | » 475 » | » $+0{,}1559$ | » » |
| | » ∞ | $2(\varkappa \text{ac. } 512) - \varkappa \text{ac. } 256 = +1{,}7630$ | » » |

Or, le but de cette étude est de déterminer la solution de sel

de sodium qui, mélangée à la solution acide type, donne :

$$2\,\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2) = 0$$

A l'examen du tableau IV, nous voyons que dans un des cas étudiés, l'expérience nous fournit directement la solution saline cherchée; en effet, pour l'acide 256 et le sel 425, la différence des $\varkappa$ est nulle.

Dans les deux autres cas, nous trouverons la solution saline demandée en procédant par interpolation graphique. Pour cela, nous construirons les courbes représentant les valeurs de l'expression $2\,\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$ en fonction de la dilution des solutions salines. Nous obtenons ainsi les courbes du tableau V.

Entre les conductivités trouvées pour deux solutions de même concentration, mais préparées indépendamment l'une de l'autre, les écarts sont au maximum de $0{,}02.\,10^{-4}\,\frac{1}{\text{ohm cm}}$. Pour la différence $2\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$ l'erreur pourra être quatre fois plus grande, c'est-à-dire elle pourra atteindre $0{,}08.\,10^{-4}$. Afin que l'influence de ces erreurs soit visible sur le graphique, nous avons construit les courbes à l'échelle suivante :

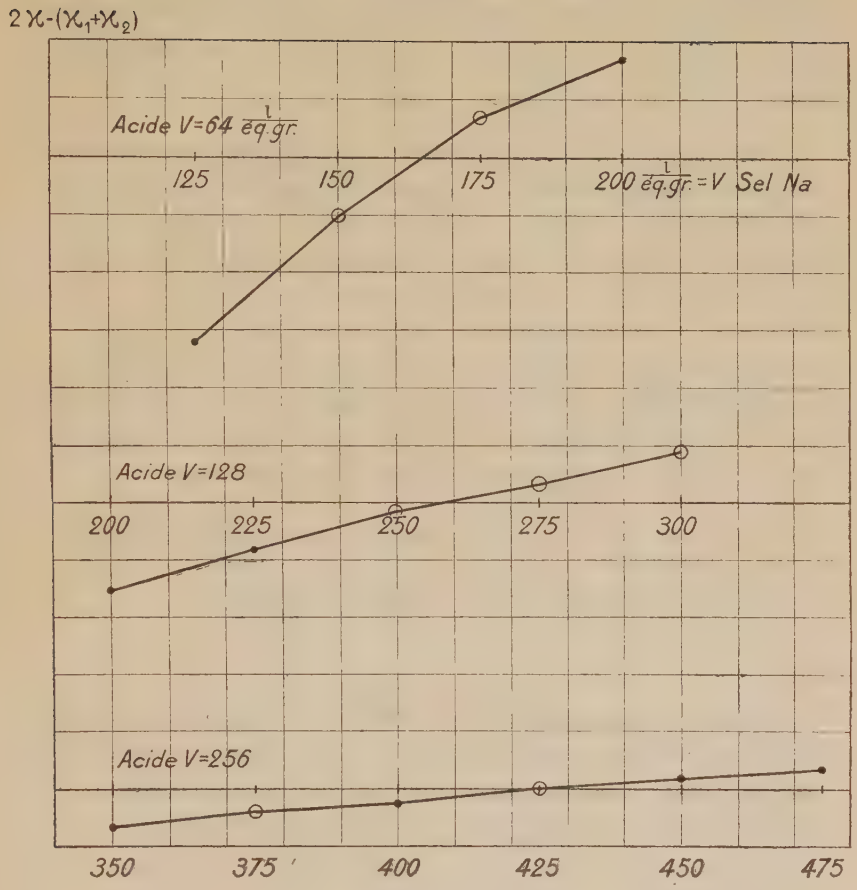
$$\text{Ordonnée : 1 mm} = 0{,}05.\,10^{-4}\,\frac{1}{\text{ohm cm}}$$

$$\text{Abscisse : 1 mm} = 1\,\frac{1}{\text{éq. gr}}$$

Nous ferons remarquer en outre, que nous avons entouré d'un petit cercle les points qui correspondent à la moyenne des résultats fournis par deux expériences indépendantes.

TABLEAU

TABLEAU V




A l'examen de ce graphique, nous voyons que les courbes s'inclinent d'autant plus sur l'axe horizontal que l'acide type est plus dilué. On voit facilement qu'il doit en être ainsi, car les courbes ont respectivement pour asymptotes les droites

$$2x - (x_1 + x_2) = \begin{cases} 6{,}176 \\ 3{,}503 \\ 1{,}763 \end{cases}$$

dont l'abscisse à l'origine correspond aux solutions acides primitives, additionnées d'une solution de sel infiniment diluée, c'est-à-dire d'eau pure.

*Courbe acide V = 64.* — La position des quatre points, fournis par l'expérience, indique nettement la concavité de la première courbe vers le bas. La *ligne droite* des deux points voisins de l'axe

horizontal coupe celui-ci au point V = 165,5. En nous laissant guider par la continuité, nous voyons que le point d'intersection de la *courbe* avec l'axe aurait une abscisse un peu plus faible, égale à 164 ± 1.

*Courbe acide V = 128.* — Les cinq points obtenus forment sensiblement une ligne droite qui coupe l'axe des abscisses au point V = 260. Le point d'intersection est moins bien déterminé que dans le cas précédent, à cause de l'inclinaison plus forte des deux lignes. Nous évaluons l'erreur possible à ± 2.

*Courbe acide V = 256.* — Dans ce cas, l'expérience nous a fourni directement un point de l'axe. Les solutions d'acide 256 et de sel de sodium 425 donnent, en effet, une valeur nulle à la différence $2\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Ainsi, nous obtenons les trois couples de solutions suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide | V = 64 | sel Na | V = 164 ± 1 |
| » | V = 128 | » | V = 260 ± 2 |
| » | V = 256 | » | V = 425 |

Pour chacun de ces couples, la différence $2\varkappa - (\varkappa_1 + \varkappa_2)$ est nulle. Les solutions correspondantes sont donc isoioniques et, par suite, elles possèdent les mêmes concentrations ioniques.

Nous pouvons donc exprimer le coefficient d'ionisation $\gamma$ du sel (à la dilution V) en fonction du coefficient d'ionisation $\gamma'$ de l'acide (à la dilution V') par la relation

$$\frac{\gamma}{V} = \frac{\gamma'}{V'} \qquad \text{ou} \qquad \gamma = \gamma' \frac{V}{V'}$$

Par suite, nous pouvons calculer la constante de dissociation du sel par la relation

$$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V}$$

ou

$$K = \frac{\left(\gamma' \frac{V}{V'}\right)^2}{\left(1 - \gamma' \frac{V}{V'}\right) V}$$

relation dans laquelle toutes les grandeurs figurant au deuxième membre sont connues (1). En effectuant le calcul nous obtenons les résultats suivants :

### CYANACÉTATE DE SODIUM

*Valeurs de K déterminées par la méthode isoionique (à 25°).*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| V = | 164 | 260 | 425 | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ |
| K = | 0,39 | 0,25 | 0,45 | » |

Comme terme de comparaison, nous indiquons ci-dessous les

*Valeurs de K obtenues à partir des* $\gamma$ *déterminés par la relation* $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (2).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| V = | 164 | 260 | 425 | $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ |
| K = | 0,080 | 0,062 | 0,047 | » |

Avant d'interpréter ces résultats, nous avons cherché comment se répercute sur K une erreur commise dans l'évaluation de V. Pour cela, nous avons calculé K à partir des V expérimentaux modifiés légèrement. Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide V = 64 | Sel Na | V = 163 | K = | 0,29 |
| | | 164 | | 0,39 |
| | | 165 | | 0,65 |
| Acide V = 128 | Sel Na | V = 258 | K = | 0,17 |
| | | 260 | | 0,25 |
| | | 262 | | 0,52 |

Les valeurs de K sont donc très sensibles à de faibles erreurs de V.

D'ailleurs, ce fait s'explique aisément, car dans la formule

---

(1) Les valeurs du coefficient d'ionisation $\gamma'$ de l'acide sont indiquées page 128.

(2) Les valeurs de $\Lambda$ ayant servi à ce calcul ont été obtenues par interpolation à partir des valeurs de $\Lambda$ qui résultent des $x$ consignés dans le tableau II, p. 127. Pour la conductibilité limite $\Lambda_\infty$, nous avons adopté la valeur 93,6 calculée plus haut.

$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V'}$, nous avons fait $\gamma = \gamma' \frac{V}{V'}$. Les erreurs de V ont donc la même influence que celles de $\gamma$. Or, on sait que dans le cas des bons électrolytes, les erreurs de $\gamma$ entraînent pour K des erreurs notables.

La méthode isoionique est donc trop sensible pour être généralisée, mais l'examen des résultats obtenus pour le cyanacétate de sodium nous autorise cependant à formuler les conclusions suivantes :

*Conclusions.* — La méthode des solutions isoioniques permet de déterminer la constante de dissociation d'un électrolyte, sans rien préjuger de la valeur de $\Lambda_\infty$.

Appliquée au cyanacétate de sodium, elle nous a fourni des valeurs de K qui, sans présenter une bonne constance, s'en rapprochent cependant beaucoup plus que les valeurs obtenues par les mesures électriques ordinaires. De plus, les K déterminés par la méthode isoionique sont de l'ordre de grandeur de la constante des rares bons électrolytes connus, suivant la loi de dilution (1).

Malgré ce résultat positif, la méthode des solutions isoioniques ne peut être préconisée pour une étude générale des bons électrolytes. Dans cette méthode, en effet, comme dans la méthode classique qui sert à déterminer $\gamma$, les erreurs expérimentales ont une influence trop grande sur les valeurs de K.

Aussi, avons-nous poursuivi nos recherches sur l'anomalie en procédant d'une autre façon, mais tout en conservant comme base d'étude l'influence des erreurs de $\Lambda_\infty$.

---

(1) Voir p. 145.

## CALCUL DE LA CONSTANTE DES BONS ÉLECTROLYTES PAR LA MÉTHODE DES MOINDRES CARRÉS, DANS LE CAS DES SOLUTIONS DILUÉES

Pour déterminer la constante K de la dissociation électrolytique, la méthode directe consisterait à mesurer $\gamma$ et V et à calculer K par la relation $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)V} = K$.

Mais nous avons vu que ce procédé n'est pas applicable aux bons électrolytes, car, d'une façon générale, les mesures de $\gamma$ sont trop peu précises (1) et, dans le cas particulier des bons électrolytes, de faibles erreurs de $\gamma$ entraînent pour K des erreurs considérables (p. 111).

Nous essaierons donc de déterminer la constante des bons électrolytes par un nouveau procédé, qui consistera à supposer exacte la loi de dilution et à calculer K par la méthode des moindres carrés.

Pour cela, nous admettrons que les sels satisfont à la relation d'Ostwald mise sous la forme suivante :

$$\frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)V} = K \qquad (1)$$

Dans cette expression, nous connaissons les valeurs de $\Lambda$ et V et nous considérerons comme inconnues non seulement K, mais

(1) Les mesures de $\gamma$ sont affectées d'erreurs non seulement quand on utilise la méthode basée sur l'emploi de la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Voir p. 113), mais encore lorsqu'on applique les propriétés des solutions isoioniques qui permettent de calculer $\gamma$ par la formule $\gamma = \gamma' \frac{V_i}{V}$ (Voir p. 134).

encore $\Lambda\infty$ ; car les valeurs de la conductibilité limite $\Lambda\infty$ sont connues avec trop peu de précision pour servir de base à un calcul exact.

Pour déterminer les deux inconnues par la méthode des moindres carrés, nous mettrons l'expression (1) sous la forme

$$\Lambda_\infty^2 - \Lambda\Lambda_\infty - \frac{1}{K}\frac{\Lambda^2}{V} = 0 \qquad (2)$$

et nous ramènerons cette équation au premier degré, en faisant un changement de variable, défini par les relations

$$x = \Lambda_\infty \qquad y = \frac{1}{K\Lambda_\infty}$$

Nous obtenons ainsi l'équation

$$Vx - \Lambda^2 y - \Lambda V = 0 \qquad (3)$$

Enfin, une série d'expériences nous fournira pour $\Lambda$ et V les valeurs $\Lambda_1 V_1$ $\Lambda_2 V_2$ $\Lambda_3 V_3$... auxquelles correspondent les équations

$$\begin{cases} V_1 x - \Lambda_1^2 y - \Lambda_1 V_1 = 0 \\ V_2 x - \Lambda_2^2 y - \Lambda_2 V_2 = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Ces équations du premier degré en $x$ et $y$ forment un système qu'on peut résoudre facilement par la méthode des moindres carrés. On sait, en effet, que pour le système général

$$\begin{cases} a_1 x + b_1 y - c_1 = 0 \\ a_2 x + b_2 y - c_2 = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

les valeurs de $x$ et de $y$ satisfaisant le mieux possible à l'ensemble des équations, sont données par les relations

$$x = \frac{\Sigma ac \, \Sigma b^2 - \Sigma ab \, \Sigma bc}{\Sigma a^2 \, \Sigma b^2 - (\Sigma ab)^2}$$

$$y = \frac{\Sigma a^2 \, \Sigma bc - \Sigma ab \, \Sigma ac}{\Sigma a^2 \, \Sigma b^2 - (\Sigma ab)^2}$$

En posant $a = V$, $b = -\Lambda^2$, $c = \Lambda V$ nous passerons du cas général au cas particulier que nous étudions.

Les valeurs de $x$ et de $y$ ont donc pour expression :

$$x = \frac{\Sigma\Lambda V^2 \Sigma\Lambda^4 - \Sigma\Lambda^2 V \Sigma\Lambda^3 V}{\Sigma V^2 \Sigma\Lambda^4 - (\Sigma\Lambda^2 V)^2}$$

$$y = \frac{-\Sigma V^2 \Sigma\Lambda^3 V + \Sigma\Lambda^2 V \Sigma\Lambda V^2}{\Sigma V^2 \Sigma\Lambda^4 - (\Sigma\Lambda^2 V)^2}$$

La marche générale de la méthode étant ainsi exposée, nous l'appliquerons à l'étude de

$KCl$ $KNO_3$ $NaCl$ $NaNO_3$ $KBr$ $AgNO_3$

Après avoir étudié l'anomalie des bons électrolytes pour des sels particuliers (1), nous avons été conduit à étudier les sels uni-univalents en général, à la suite de considérations sur l'*hydratation des ions* (2).

Nous avons vu, en effet, qu'en solution de concentration trop élevée, l'hydratation des ions est incomplète, par suite variable, et, en variant, elle détermine des complications dans l'étude de la dissociation électrolytique (3).

Or, il résulte de l'examen du tableau I, p. 108, que les concentrations ioniques sont plus grandes pour les bons électrolytes que pour les électrolytes médiocres (en solution diluée). Il n'est donc pas surprenant que les électrolytes de la première catégorie puissent se comporter de façon anormale. Mais si l'hydratation des ions est réellement la cause de l'anomalie, un sel tel que le cyanacétate de pipéridine doit suivre la loi de dilution, l'hydratation n'intervenant pas pour ce sel particulier.

On peut s'en rendre compte de la façon suivante : le cyanacétate de pipéridine dérive d'une base et d'un acide caractérisés l'un et l'autre parce qu'ils sont forts et suivent néanmoins la loi de dilution.

Il résulte de là, d'une part, que les ions constituant le sel sont normaux (4)

---

(1) Pour le cyanacétate de sodium, voir le chapitre précédent; pour le cyanacétate de pipéridine, voir *C. R.*, 1913, 156, p. 1889 (Muller et Romann).

(2) Nous rattachons ainsi l'anomalie des bons électrolytes à des complications d'ordre *ionique*. Différents auteurs, au contraire, ont essayé d'expliquer cette anomalie par une allure anormale des *molécules neutres* (Voir Walker, *R. Scient.*, 1912, 50, II, p. 129).

(3) Voir p. 7-9.

(4) Nous considérons comme normaux des ions ayant atteint un degré d'hydratation maximum, c'est-à-dire invariable quand la dilution augmente.

dans la base et l'acide générateurs (qui suivent la loi de dilution); d'autre part, les *concentrations ioniques* des solutions salines sont du même ordre de grandeur que celles des solutions acides ou basiques (l'acide et la base étant forts). Donc, les ions, normaux dans l'acide et la base, doivent l'être également dans le sel; par suite, si les considérations précédentes sont exactes, le sel doit suivre la loi de dilution. Le cyanacétate de pipéridine donne lieu, en effet, à une vérification satisfaisante de cette loi (*loc. cit.*).

Ce résultat positif étant établi, nous nous sommes proposé d'étudier d'autres sels remplissant les mêmes conditions que le cyanacétate de pipéridine. C'est alors que nous nous sommes rappelé que les déterminations de conductibilité présentent de grandes difficultés dans le cas de bases et d'acides forts en solution diluée. On ne peut donc pas considérer comme démontré, d'une façon indiscutable, que les bases du type KOH et les acides tels que HCl s'écartent réellement de la loi de dilution. Or, dans le cas où ces substances suivraient la loi, par analogie avec le cyanacétate de pipéridine, il devrait en être de même de leurs sels. C'est ainsi que nous avons été conduit à étudier les chlorures, bromures et nitrates de métaux monovalents.

Pour le calcul, nous emprunterons les valeurs de $\Lambda$ aux expériences classiques de Kohlrausch (1). Mais nos recherches ne concernant que les solutions diluées, nous ne tiendrons compte que des valeurs de V relatives aux dilutions : V = 100, 200, 500 et 1 000. En désignant ces valeurs par $\Lambda_{100}$, $\Lambda_{200}$, $\Lambda_{500}$ et $\Lambda_{1000}$, nous pouvons écrire les différentes sommes entrant dans l'expression de $x$ et de $y$, de la façon suivante :

$$\Sigma\Lambda\, V^2 = \Lambda_{100}\,(100)^2 + \Lambda_{200}\,(200)^2 + \Lambda_{500}\,(500)^2 + \Lambda_{1000}\,(1\,000)^2$$
$$\Sigma\Lambda^4 \quad = (\Lambda_{100})^4 + (\Lambda_{200})^4 + (\Lambda_{500})^4 + (\Lambda_{1000})^4$$
. . . . . .

En effectuant ces calculs, nous avons obtenu pour $x$ (c'est-à-dire pour $\Lambda\infty$) des valeurs bien déterminées. Mais il n'en est pas de même pour $y$ qui se présente sous la forme $\frac{A - B}{C - D}$, où A est voisin de B et C sensiblement égal à D. Nous n'avons donc pas tenu compte des résultats trouvés pour $y$.

Dans le tableau suivant, nous avons consigné, d'une part, les conductibilités limites, $\Lambda\infty = x$, calculées par cette méthode;

(1) Kohlrausch, *Ak. Berlin*, 1900, 44, p. 1003; Kohlrausch et Steinwehr, *Ak. Berlin*, 1902, 26, p. 585.

d'autre part, les constantes K, obtenues en portant dans l'équation (1) les valeurs de $\Lambda_\infty = x$ et les valeurs de $\Lambda$ et V déduites des mesures de Kohlrausch (*loc. cit.*).

Enfin, comme terme de comparaison, nous avons reproduit, dans les deux dernières colonnes, les valeurs de $\Lambda_{1000}$, trouvées par Kohlrausch (*loc. cit.*) et les valeurs de $\Lambda\infty$, calculées à partir des mobilités indiquées par le même auteur (1).

| $\Lambda\infty$ (moindres carrés) | VALEURS DE K AUX DILUTIONS | | | | K MOYENNE | $\Lambda_{1000}$ (Kohlrausch) | $\Lambda\infty$ (Kohlrausch) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 200 | 500 | 1000 | | | |
| KCl : 128,00 | 0,21 | 0,17 | 0,15 | 0,19 | 0,18 | 127,34 | 130,11 |
| $KNO_3$ : 124,38 | 0,20 | 0,16 | 0,14 | 0,17 | 0,17 | 123,65 | 126,45 |
| NaCl : 107,10 | 0,19 | 0,15 | 0,13 | 0,17 | 0,16 | 106,49 | 108,99 |
| $NaNO_3$ : 103,49 | 0,17 | 0,14 | 0,13 | 0,16 | 0,15 | 102,85 | 105,33 |
| KBr : 130,05 | 0,21 | 0,17 | 0,15 | 0,19 | 0,18 | 129,38 | 132,30 |
| $AgNO_3$ : 113,86 | 0,17 | 0,14 | 0,12 | 0,16 | 0,15 | 113,14 | 115,80 |

Il ressort de l'examen de ce tableau, que les valeurs calculées pour K présentent une constance bien meilleure que les valeurs communément admises (2).

Or, ce résultat a été obtenu grâce aux nouvelles conductibilités limites, déterminées par la méthode des moindres carrés. Aussi, avant de formuler une conclusion générale concernant les valeurs trouvées pour K, allons-nous montrer que les nouvelles valeurs de $\Lambda\infty$ sont vraisemblables.

I. **Étude des nouvelles valeurs de $\Lambda\infty$.** — *A priori*, on peut objecter aux nouvelles valeurs de $\Lambda\infty$ d'être inférieures : 1° aux valeurs de $\Lambda\infty$, calculées par Kohlrausch ; 2° aux valeurs de $\Lambda$, déduites de mesures effectuées par le même auteur en solution très diluée (*loc. cit.*). Mais cette objection est-elle fondée? Nous ne le croyons pas, car les nombres qui lui servent de base ne peuvent prétendre à une rigueur absolue.

(1) Kohlrausch, *Ak. Berlin*, 1902, 26, p. 574.

(2) Voir p. ex. les nombres relatifs à KCl, p. 108.

En effet, d'une part, les conductibilités limites indiquées par Kohlrausch ont été *calculées* à l'aide de formules d'*extrapolation*, et rien ne prouve que ces formules restent exactes aux hautes dilutions.

D'autre part, étant donnée la difficulté de mesurer exactement Λ, en solution diluée, on peut attribuer à des erreurs d'expérience l'augmentation de Λ, observée par Kohlrausch et ses collaborateurs. Cette explication est plausible et nous la tiendrons pour vraie, tant qu'une preuve indiscutable de l'exactitude du mode opératoire n'aura pas été donnée. On sait, en effet qu'en solution diluée, les mesures de Λ par la méthode de Kohlrausch peuvent être affectées par de nombreuses causes d'erreur, provenant des impuretés de l'eau, de la polarisation des électrodes, de la self-induction et de la capacité (p. 18 et p. 114).

Les objections formulées plus haut sont donc insuffisantes pour condamner les nouvelles valeurs de $\Lambda_\infty$ ; d'autant plus que toute une série d'arguments militent en leur faveur, comme nous allons le voir (1).

White et Jones (2) ont constaté que les conductibilités équivalentes de NaCl varient peu à partir de V = 1 024. A cette dilution, les conductibilités sont donc voisines de leur valeur limite. Des observations analogues ont conduit les mêmes auteurs à admettre que les sels organiques, en général, ont atteint leur limite dès la dilution 2 048.

Shaeffer et Jones (3) ont obtenu pour NaCl des valeurs de Λ même plus faibles que les conductibilités indiquées par les au-

---

(1) Tout récemment, Kraus et Bray ont indiqué pour la conductibilité limite de KCl la valeur 128,3 (*J. of Am. Ch. Soc.*, 1913, 35, p. 1432) alors que nous trouvons par le calcul 128,0. Ces deux nombres sont donc très voisins et beaucoup plus faibles que le nombre 130,1 indiqué par Kohlrausch. (Notre travail étant à l'impression, nous n'avons pu tenir compte davantage de l'étude importante de Kraus et Bray.)

(2) White et Jones, *Am. Ch. J.*, 1910, 44, p. 159, 161. $\Lambda_{1024} = 118{,}4$ $\Lambda_{2048} = 118{,}8$ (Siemens).

(3) Shaeffer et Jones, *Am. Ch. J.*, 1913, 49, p. 218.

teurs précédents; et dans plusieurs cas, ils ont observé des valeurs de $\Lambda$ invariables à partir de la dilution V = 1 024 ou même V = 512.

Il résulte de ces observations, d'une part, qu'en solution diluée, les valeurs de $\Lambda$ peuvent être inférieures aux valeurs ordinairement admises; d'autre part, que les valeurs de $\Lambda$ peuvent devenir constantes, bien avant les hautes dilutions de 5 000 ou 10 000 $\frac{1}{\text{éq. gr}}$ indiquées par Kohlrausch.

Ces observations rendent très vraisemblables les faibles conductibilités limites que nous avons calculées. En outre, tout un ensemble de propriétés viennent à l'appui de ces valeurs.

1° Les nouvelles valeurs de $\Lambda_\infty$ suivent de manière satisfaisante la *règle d'Ostwald-Bredig.*

La différence $\Lambda_\infty - \Lambda_{1\,000}$ est, en effet, sensiblement constante pour les différents sels considérés. Elle est égale en moyenne à 0,67.

2° Les valeurs de $\Lambda_\infty$ que nous proposons, permettent de calculer des *mobilités* satisfaisant à la *loi d'additivité.*

En effet adoptons, pour ce calcul, le même point de départ que Kohlrausch, à savoir que, dans KCl, la vitesse relative de l'ion Cl est égale à 0,503. Nous pouvons écrire (1) :

$$\frac{(Cl)}{(K) + (Cl)} = 0{,}503$$
$$(K) + (Cl) = 128{,}00$$
$$(K) + (NO_3) = 124{,}38$$
$$(Na) + (Cl) = 107{,}10$$

Nous obtenons ainsi un système de quatre équations à quatre inconnues dont les racines ont pour valeurs

$$(K) = 63{,}62$$
$$(Cl) = 64{,}38$$
$$(Na) = 42{,}72$$
$$(NO_3) = 60{,}76$$

---

Kohlrausch, *Wied. Ann.*, 1885, 26, p. 198.

(1) Nous désignons la mobilité d'un ion par le symbole chimique mis entre parenthèses.

On trouverait de même

$$(Br) = 66,43$$
$$(Ag) = 53,10$$

Les mobilités ainsi déterminées satisfont à la loi d'additivité, dans le cas des ions Na et $NO_3$, pour lesquels nous pouvons effectuer la vérification. La somme des mobilités nous donne en effet :

$$47,72 + 60,76 = 103,48,$$

alors que le calcul des moindres carrés nous fournit la valeur 103,49. La concordance entre ces deux résultats est donc très bonne.

*Remarque.* — Les mobilités précédentes, déduites de conductibilités limites inférieures à celles de Kohlrausch, sont elles-mêmes plus faibles que les mobilités communément admises.

Ce résultat est d'accord avec les idées actuelles de différents auteurs (Voir p. 117). Nous rappellerons que Drucker et ses collaborateurs ont trouvé pour l'ion Br une mobilité égale à 65,5, valeur qui est même plus faible que la valeur 66,4 résultant de nos calculs.

3° L'argument le plus décisif en faveur des conductibilités limites que nous avons déterminées, semble résulter du fait, que ces nouvelles valeurs permettent de calculer pour K des valeurs se rapprochant nettement d'une constante. Cela résulte de l'examen du tableau p. 141.

C'est par anticipation que nous indiquons ce résultat; nous l'étudierons plus en détail dans la suite de notre travail.

*En résumé*, de l'ensemble des observations précédentes, il résulte que les valeurs que nous avons calculées pour $\Lambda_\infty$ sont vraisemblables, bien qu'elles soient inférieures aux conductibilités limites communément admises.

II. **Études des nouvelles valeurs de K.** — Les conductibilités

---

Drucker, Tarle et Gomez, *Z. für Elektroch.*, 1913, 19, p. 11.

limites, déterminées précédemment, étant vraisemblables, nous passerons à l'interprétation des valeurs de la constante K, obtenues à partir de ces nouvelles valeurs de $\Lambda\infty$.

De l'examen du dernier tableau (p. 141) il ressort que les valeurs trouvées pour K se rapprochent nettement d'une valeur constante.

La constance de K n'est pas encore parfaite, il est vrai, mais elle est bien meilleure que celle qui résulte des anciennes valeurs de $\Lambda\infty$ (1). De plus, les faibles variations qui subsistent pour les nouvelles valeurs de K peuvent trouver une explication vraisemblable.

En effet, par la méthode des moindres carrés, nous avons pu réduire au minimum l'influence des incertitudes régnant sur $\Lambda\infty$. Par contre, en supposant exactes, d'une part les valeurs de $\Lambda$, fournies par l'expérience, d'autre part les valeurs de $\gamma$, calculées par la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$, nous avons conservé deux autres causes d'erreurs; et si faibles que soient ces causes d'erreur, par suite de la grande sensibilité de la fonction d'Ostwald, elles peuvent être néanmoins l'origine des légères variations observées pour K.

Ces variations trouvant ainsi une explication plausible, les nouvelles valeurs de K militent donc nettement en faveur de la loi des masses; et cela d'autant plus, que leurs moyennes sont de l'ordre de grandeur de la constante des quelques rares bons électrolytes connus, suivant cette loi (2).

Mais l'*expérience* seule pourra résoudre définitivement cette question si importante de l'anomalie des bons électrolytes. Seules des mesures *précises*, effectuées en solution *diluée* (3) pourront fournir les valeurs exactes de $\Lambda$, indispensables au calcul de la

(1) Voir p. ex. les nombres relatifs à KCl, p. 108.

(2) Rothmund et Drucker, *Z. Ph. Ch.*, 1903, 46, p. 827; Muller et Allemandet, *J. de Ch. Ph.*, 1907, 5, p. 555; Roth, *Z. Ph. Ch.*, 1912, 79, p. 599; Drucker, *Z. fur Elektroch.*, 1912, 18, p. 562.

(3) Où, selon toute vraisemblance, la relation simplifiée $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$ est rigoureuse.

constante. Seules, ces mesures permettront d'établir si les faibles valeurs de $\Lambda\infty$ (1) représentent effectivement des maxima qu'on ne pourra dépasser.

Et si les nombreuses données expérimentales que nous possédons ne suffisent pas, à notre avis, pour élucider complètement cette question, c'est qu'en solution de dilution élevée, les mesures de conductibilité présentent de réelles difficultés. Aussi pensons-nous que c'est avant tout dans les perfectionnements techniques des méthodes de mesure qu'il faudra chercher la solution définitive du problème de l'anomalie. Les considérations précédentes laissent toutefois entrevoir, dès à présent, une solution favorable à la loi des masses, qui serait applicable, non seulement aux électrolytes médiocres, mais encore aux bons électrolytes en solution diluée.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans cette étude de l'anomalie des bons électrolytes, nous avons rappelé d'abord que la fonction d'Ostwald $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)V} = K$ est très sensible à de faibles erreurs de $\gamma$, lorsque $\gamma$ est voisin de l'unité (cas des bons électrolytes en solution diluée).

Ensuite, nous avons montré que les valeurs de $\gamma$, déterminées par le courant alternatif et la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$, peuvent être affectées par de nombreuses causes d'erreur. Et parmi celles-ci, une des plus importantes semble provenir de la connaissance imparfaite de $\Lambda\infty$.

Enfin, par une étude graphique, nous avons établi qu'en modifiant de moins de 1 % les valeurs du coefficient d'ionisation de KCl, on peut calculer pour la fonction d'Ostwald une valeur constante, dans le cas de solutions suffisamment diluées.

Nous en avons conclu que pour les bons électrolytes en solution

(1) Grâce auxquelles on peut calculer des valeurs constantes pour K.

diluée, les valeurs de $\gamma$, obtenues par la méthode de Kohlrausch et la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$, n'offrent pas actuellement une certitude suffisante pour infirmer la loi des masses.

Après avoir reconnu ainsi la possibilité de calculer une constante pour les bons électrolytes, nous avons essayé de déterminer effectivement cette constante. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes qui ne préjugent rien de la valeur de $\Lambda\infty$.

La première de ces méthodes repose sur les propriétés des solutions isoioniques. Appliquée à l'étude du cyanacétate de sodium elle nous a fourni des valeurs de K se rapprochant sensiblement d'une constante. Mais cette méthode, étant trop sensible, ne peut être employée pour une étude générale des bons électrolytes.

La deuxième méthode consiste, d'une part, à calculer $\Lambda\infty$ par les moindres carrés, en supposant exacte la loi de dilution; d'autre part, à déduire K des nouvelles valeurs de $\Lambda\infty$ ainsi obtenues. Ce procédé nous a fourni pour différents chlorures, bromures et nitrates de métaux monovalents, des valeurs de K se rapprochant beaucoup d'une constante. Le terme K n'est pas encore d'une constance parfaite, il est vrai, mais, étant donnée la grande sensibilité que présente la fonction d'Ostwald aux erreurs de $\gamma$, les faibles variations qui subsistent sont imputables aux erreurs expérimentales. En particulier, ces variations peuvent résulter des erreurs commises sur $\Lambda$, erreurs dont nous n'avons pu tenir compte dans nos calculs.

Les nouvelles valeurs de K militent donc nettement en faveur de la loi des masses; l'anomalie des bons électrolytes ne serait qu'apparente en solution diluée.

# RÉSUMÉ

## I. GÉNÉRALITÉS

Toute recherche sur les équilibres en système dissous comporte, avant tout, l'étude de la dissociation électrolytique et des équilibres simples qui en résultent.

Pour procéder à l'étude de ces phénomènes, dans les meilleures conditions possibles, il faut éviter, d'une part, les complications des solutions trop concentrées; d'autre part, les difficultés d'ordre technique qui rendent illusoires les mesures effectuées sur des solutions trop diluées.

On peut concilier les exigences de la théorie et de la pratique en considérant uniquement des solutions de dilution comprise entre 100 et 1 000 $\frac{l}{\text{éq. gr}}$.

Cependant, même à ces dilutions, il est indispensable d'opérer avec des substances particulièrement pures et d'employer des méthodes de recherche très sensibles. On utilisera avec succès les méthodes basées sur l'étude des solubilités et des conductibilités électriques.

## II. HOMOIONIE ET ISOMÉRIE

1° **Variation de solubilité par action homoionique.** — On sait que la solubilité d'un sel diminue nettement sous l'influence d'un sel homoionique et augmente légèrement en présence d'un sel hétéroionique. De plus, il résulte des faits suivants que la différence qui existe entre deux ions isomères suffit pour faire de ces deux ions des individus chimiques différents. En effet :

La solubilité du *butyrate d'argent normal* diminue nettement

sous l'influence du butyrate de sodium normal et augmente légèrement en présence d'isobutyrate.

La solubilité du *paratoluylate d'argent* diminue, de même, sous l'influence du sel de sodium para et augmente légèrement en présence des sels ortho et métatoluiques.

La solubilité du *racémate d'argent* diminue en présence du racémate et des tartrates de sodium (*d* ou *l*); mais la diminution de solubilité que détermine le racémate est supérieure à celle que produit une quantité équivalente de tartrate.

Des faits énoncés, il ressort que des ions isomères peuvent se différencier nettement par l'étude des variations de solubilité. Même les ions tartriques *d* et *l*, qui sont cependant aussi semblables que possible, se distinguent de cette manière.

L'étude des variations de solubilité peut donc servir, d'une façon générale, à comparer la constitution de deux électrolytes dissous, c'est-à-dire la constitution des ions émis par ces corps.

En déterminant les variations de solubilité, non par des dosages chimiques, mais par la conductibilité électrique, on obtient une méthode d'investigation rapide et précise.

2° **Conductibilité d'un mélange d'électrolytes.** — En solution diluée, la conductivité d'un mélange d'électrolytes est égale à la somme des conductivités qu'aurait chacun des composants s'il occupait seul le volume final, à condition, toutefois, qu'il ne se produise aucune réaction lors du mélange (1).

*Dans un mélange contenant un bon électrolyte et un électrolyte médiocre,* une différence nette entre les conductivités trouvées et calculées résulte d'une action homoionique, ou d'une double décomposition (2). Par conséquent, la différence est l'indice d'une double décomposition, lorsqu'on est certain d'avance que les substances en présence sont hétéroioniques. Tandis que cette

(1) Nous considérons comme une réaction tout changement de la *nature* ou du *nombre* des molécules mises en présence. Nous rangerons donc parmi les réactions, non seulement les doubles décompositions, mais encore les effets d'origine homoionique.

(2) A condition, cependant, que la formation de complexes soit exclue.

différence est imputable à une homoionie, lorsque les corps en présence ne peuvent donner lieu à une double décomposition.

*Dans un mélange contenant deux bons électrolytes*, l'homoionie n'a pas d'effet sensible sur la conductibilité, en *système homogène*. Une différence nette entre les conductivités trouvées et calculées est donc l'indice d'une double décomposition, double décomposition ayant donné naissance à des molécules peu ionisées. Par contre, en *système hétérogène*, l'homoionie peut déterminer sur la conductivité des effets appréciables, par suite de la diminution de solubilité. Il en résulte que l'homoionie est décelable dans ces conditions.

De l'ensemble de ces observations, il ressort que la méthode des conductibilités permet de mettre en évidence les réactions en système dissous. En d'autres termes, ce procédé permet de caractériser les effets homoioniques et les doubles décompositions. Pour la comparaison de la constitution de deux corps dissous, la méthode électrique peut donc rendre les mêmes services que la méthode des solubilités. De plus, elle possède sur cette dernière l'avantage d'être plus rapide et plus précise.

3° **Application : Étude des pseudo-acides.** — On sait que les pseudo-acides sont caractérisés parce qu'ils possèdent, à l'état d'acide libre, une constitution autre que celle qu'ils ont à l'état de sel de sodium.

Cependant, les méthodes décrites précédemment permettent de montrer aisément que les *ions* (anions) possèdent la même constitution, qu'ils proviennent de l'acide lui-même, du sel de sodium ou du sel d'argent.

## III. ANOMALIE DES BONS ÉLECTROLYTES

### en solution diluée

Les mesures du coefficient d'ionisation $\gamma$, effectuées par la méthode du courant alternatif, à l'aide de la relation $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$,

présentent de nombreuses causes d'incertitude qui ne permettent pas d'affirmer les résultats à moins de 1 %.

Or, en modifiant de moins de 1 % les valeurs du coefficient d'ionisation d'un bon électrolyte du type KCl, on peut *calculer*, en solution suffisamment diluée, des valeurs constantes pour la fonction d'Ostwald $\left(K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,V}\right)$.

Les coefficients d'ionisation déterminés par la méthode électrique communément employée ne permettent donc pas d'infirmer la loi des masses.

D'ailleurs, en déterminant $\gamma$ par des méthodes qui ne préjugent rien des valeurs de $\Lambda\infty$ (valeurs sur lesquelles règne une grande incertitude), on peut trouver des vérifications satisfaisantes de la loi de dilution.

Ainsi, la *méthode des solutions isoioniques* fournit pour le cyanacétate de sodium, des valeurs de K se rapprochant sensiblement d'une constante.

De plus, en calculant la conductibilité limite par la *méthode des moindres carrés*, on obtient des $\Lambda_\infty$ inférieurs aux $\Lambda_\infty$ qu'on utilise en général. Mais les nouvelles valeurs jouissent d'un ensemble de propriétés qui les rendent très vraisemblables. En outre, elles permettent de calculer, pour la constante des bons électrolytes en solution diluée, des valeurs qui militent nettement en faveur de la loi des masses.

Vu et approuvé :
Nancy, le 19 juillet 1913.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 21 juillet 1913.
*Le Recteur de l'Académie de Nancy,*
Ch. ADAM
Correspondant de l'Institut

# SECONDE THÈSE

---

**PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ**

Transformations irréversibles. — Énergie utilisable. — Évolution.

Vu et approuvé :
Nancy, le 19 juillet 1913.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 21 juillet 1913.
*Le Recteur de l'Académie de Nancy,*
Ch. ADAM,
Correspondant de l'Institut.

---

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE [1]


Abegg (R.). — Untersuchungen über Diffusion in wässerigen Salzlösungen. Z. Ph. Ch. **1893,** 11, p. 248.

— Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Sammlung. **1903,** 8, p. 147.

Abraham (H.) et Sacerdote (P.). — Recueil de Constantes Physiques. Paris, **1913.**

Arrhenius (Sv.). — Ueber die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen. Z. Ph. Ch. **1887,** 1, p. 285.

— Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Z. Ph. Ch. **1887,** 1, p. 631.

— Theorie der isohydrischen Lösungen. Z. Ph. Ch. **1888,** 2, p. 284.

— Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen. Z. Ph. Ch. **1893,** 11, p. 391.

— Ueber die Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz. Z. Ph. Ch. **1899,** 31, p. 197.

Bamberger et Risling. — Ueber das Molekulargewicht der Nitrosoaryle. B. **1901,** 34, p. 3877.

Bates (St. J.). — The calculation of equivalent conductance at infinit dilution. J. of Am. Ch. Soc. **1913,** 35, p. 519.

Béhal (A.). — Traité de Chimie organique. Paris, **1901.**

Berthelot (D.). — Recherches sur les conductibilités électriques des acides organiques et de leurs sels. Ann. Ch. et Ph. **1891,** 23, p. 5.

Boizard (G.). — Sur la loi d'additivité de Kohlrausch. J. de Ph. **1913,** 3, p. 701.

Böttger (W.). — Löslichkeitsstudien an schwehr löslichen Stoffen. Z. Ph. Ch. **1903,** 46, p. 521.

Bourdillon (R.). — The preparation of conductivity water. J. of. Ch. Soc. **1913,** 103, p. 791.

Bouty (E.). — Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne. Ann. Ch. et Ph. **1888,** 14, p. 36.


(1) Pour la signification des abréviations, voir page XII.

Bouty (E.). — Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques. Ann. Ch. et Ph. **1888,** 14, p. 74.

Bouty et Foussereau. — Sur l'emploi des courants alternatifs pour la mesure des résistances liquides. Bull. des Séances Soc. Française de Physique. **1885**, p. 157.

Bray (W.-C.). — Quantitative discussion of the solubility of uni-univalent salts in the presence of other salts. J. of Am. Ch. Soc. **1911,** 33, p. 1673.

Bredig (G.). — Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit. Z. Ph. Ch. **1894,** 13, p. 191.

— Ueber die Affinitätsgrössen der Basen. Z. Ph. Ch. **1894,** 13, p. 289.

Brühl (J.-W.). — Spektrochemie des Stickstoffs. Z. Ph. Ch. **1898,** 26, p. 47.

Brunel and Acree. — On the salts of tantomeric compounds. Am. Ch. J. **1910,** 43, p. 505.

Conrad u. Schulze. — Ueber Nitrosocyanessigsäure Derivate. B. **1909,** 42 (1), p. 735.

Doll (M.). — Contribution à l'étude des éthers α-β-dicétoniques. Thèse. Nancy, **1912.**

Drucker (K.). — Die Anomalie der starken Elektrolyte. Sammlung. **1905,** 10, p. 1.

— Die elektrolytische Dissoziation des KBr. Z. für Elektroch. **1912,** 18, p. 562.

Drucker, Tarle und Gomez. — Die Beweglichkeit des Bromions in Wasser. Z. für Elektroch. **1913,** 19, p. 8.

Ende (von). — Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lösungen. Z. für anorg. Ch. **1901,** 26, p. 129.

Engel (M.). — Sur la solubilité des sels en présence des acides, des bases et des sels. Ann. Ch. et Ph. **1888,** 13, p. 132.

— Sur la solubilité des chlorures en présence de l'acide chlorhydrique. Ann. Ch. et Ph. **1888,** 13, p. 370.

— Sur les chlorhydrates de chlorures. Ann. Ch. et Ph. **1889,** 17, p. 338.

Euler (H.). — Ueber die innere Reibung elektrolytischer Lösungen. Z. Ph. Ch. **1898,** 25, p. 536.

Fischer (E.) et Flatau (E.). — Optisch-aktive Propylisopropylcyanessigsäure. C. **1909,** II, p. 687 et 1214.

Flügel (F.). — Ueber die Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter wässeriger Lösungen. Z. Ph. Ch. **1912,** 79, p. 577.

Guinchant. — Étude sur la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques. Thèse. Paris, **1897.**

Haller (A.). — Préparation des éthers β-alcoyl-α-cyanocrotoniques isomères des éthers acéto-alcoyl cyanacétiques. C. R. **1900,** 130, p. 1221.

Haller et Held. — Préparation des éthers acétylcyanacétiques et de quelques-uns de leurs dérivés métalliques. C. R. **1882,** 95, p. 235.

Haller (A.) et Muller (P.-Th.). — Études réfractométriques de quelques

dérivés du méthane dans lesquels deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs. Ann. Ch. et Ph. **1908,** 15, p. 289, et 13, p. 125.

Hartley (H.) and Barrett (H.). — Notes on the determination of the electrical conductivity of solutions. J. of Ch. Soc. **1913,** 103, p. 786.

Held (A.). — Étude de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés. Nancy, **1882.**

Herz (W.). — Ein Beispiel von Löslichkeitsbeeinflussung. Z. für anorg. Ch. **1910,** 65, p. 341.

— Ueber gegenseitige Löslichkeitserhöhung. Z. für anorg. Ch. **1910,** 66, p. 93.

— Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride. Z. für anorg. Ch. **1910,** 66, p. 358.

— Löslichkeitsbeeinflussungen von Elektrolyten. Z. für anorg. Ch. **1910,** 67, p. 365.

Hoff (van't). — Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen u. Gasen. Z. Ph. Ch. **1887,** 1, p. 481.

— Ueber die Theorie der Lösungen. Sammlung. **1900,** 5, p. 1.

Jones (H.-C.). — Im hiesigen Laboratorium während der vergangenen zwölf Jahre erhaltene Anhaltspunkte für die Existenz von Solvaten in Lösung. Z. Ph. Ch. **1910,** 74, p. 325.

— Sur la position de la théorie des solvates. J. de Ch. Ph. **1911,** 9, p. 217.

Jones and Pearce. — Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity, etc... Am. Ch. J. **1907,** 38, p. 683.

Kendall (J.). — On the ionic solubility-product. Proc. Royal. Soc. **1911,** 85, p. 200.

Knorr (L.), Rothe (O.) und Averbeck. — Studien über Tantomerie. Desmotropie beim Acetessigester. B. **1911,** 44, p. 1138.

Kohlrausch (F.). — Ueber das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkali-Iodate u. eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen. Ak. Berlin. **1900,** 44, p. 1002.

— Ueber die Temperaturcoefficienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwerthigen Elemente umfassendes Gesetz. Ak. Berlin. **1902,** 26, p. 572.

Kohlrausch und Holborn. — Leitvermögen der Elektrolyte. **1898.**

Kohlrausch und Maltby. — Das elektrische Leitvermögen wässriger Lösungen von Alkali-Chloriden u. Nitraten. Ak. Berlin. **1899,** 36. p. 665.

Kohlrausch (F.) und Steinwehr (H.). — Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwerthigen Ionen in wässeriger Lösung. Ak. Berlin. **1902,** 26, p. 581.

Kraus (Ch.-A.) and Bray (W.-C.). — A general relation between the concentration and the conductance of ionized substances in various solvents. J. of. Am. Ch. Soc. **1913,** 35, p. 1315.

Landolt (H.). — Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig, **1898.**

Landolt, Börnstein-Roth. — Physikalisch-chemische Tabellen. **1912.**
Lunden (H.). — Affinitätsmessungen an schwachen Säuren u. Basen. Sammlung. **1909,** 14, p. 1.

Muller (P.-Th.). — Étude de quelques dérivés des éthers cyanacétiques. Ann. Ch. et Ph. **1894,** 1, p. 463.
— Études physico-chimiques sur la fonction acide oximidée. Bull. Soc. Ch. **1902,** 27, p. 1011.
— Les pseudo-acides. R. G. des Sc. **1905,** 16, p. 417.
— Lois fondamentales de l'électrochimie. 2e édition. **1912.**
Muller (P.-Th.) et Allemandet (H.). — Sur une électrode à alcali. J. de Ch. Ph. **1907,** 5, p. 533.
Muller (P.-Th.) et Bauer (E.). — Détermination de la chaleur de dissociation de quelques acides isonitrosés (pseudo-acides) par la méthode des conductibilités. J. de Ch. Ph. **1904,** 2, p. 472.
Muller (P.-Th.) et Romann (R.). — Sur la dissociation électrolytique d'un sel régie par la loi des masses. C. R. **1913,** 156, p. 1889.

Nernst (W.). — Ueber gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. Z. Ph. Ch. **1889,** 4, p. 372.
— Theoretische Chemie. Stuttgart. **1909.**
— Ueber die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern. Z. Ph. Ch. **1890,** 6, p. 241.
— Die physikalischen Eigenschaften wässeriger Salzlösungen in Beziehung zur Ionentheorie. Z. Ph. Ch. **1905,** 52, p. 634.
Noyes (A.-A.). — The electrical conductivity of aqueous solutions. Carnegie Institution of Washington. **1907.**
Noyes and Stewart. — The effect of salts on the solubility of other salts. J. of Am. Ch. Soc. **1911,** 33, p. 1658.

Öholm (W.). — Ueber die Hydrodiffusion der Elektrolyte. Z. Ph. Ch. **1905,** 50, p. 309.
Ostwald (W.). — Zur Theorie der Lösungen. Z. Ph. Ch. **1888,** 2, p. 36.
— Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Z. Ph. Ch. **1888,** 2, p. 270.
— Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Z. Ph. Ch. **1888,** 2, p. 840.
— Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren, etc... Z. Ph. Ch. **1889,** 3, p. 170 et 369.
Ostwald-Luther. — Physiko-chemische Messungen. Leipzig, **1910.**

Palmaer (W.). — Einige Bermerkungen über das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Z. für Elektroch. **1906,** 12, p. 509.
Paul (M.). — Contribution à l'étude de la dissociation électrolytique en milieu hydroalcoolique. Thèse. Nancy, **1906.**
Peters (Th.). — Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf die Acetessigester. Lieb. Ann. **1890,** 257, p. 353.
Piloty. — Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen. B. **1898,** 31, p. 452.

Piloty und Steinbock. — Ueber Hallogennitrosoverbindungen. B. **1902,** 35, p. 3101.

Raoult (F.-M.). — Influence du degré de concentration sur le point de congélation des dissolutions. Ann. Ch. et Ph. **1886,** 8, p. 289.

— Kryoskopische Studien über Traubensäure und traubensaure Salze. Z. Ph. Ch. **1887,** 1, p. 186.

Reyher (R.). — Ueber die innere Reibung wässeriger Lösungen. Z. Ph. Ch. **1888,** 2, p. 744.

Roth (A.). — Kryoskopische Präzisionsmessungen. Z. Ph. Ch. **1912,** 79, p. 599.

Rothmund (V.). — Löslichkeit u. Löslichkeitsbeeinflussungen. Leipzig, **1907.**

Rothmund und Drucker. — Ueber die elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure. Z. Ph. Ch. **1903,** 46, p. 827.

Rudolphi (M.). — Ueber Lösungs- und Dissociationswärmen. Z. Ph. Ch. **1895,** 17, p. 277.

— Ueber die Gültigkeit der Ostwaldschen Formel zur Berechnung der Affinitätskonstanten. Z. Ph. Ch. **1895,** 17, p. 385.

Schaller (R.). — Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100°. Z. Ph. Ch. **1898,** 25, p. 497.

Shaeffer and Jones. — A study of the conductivity, etc... Am. Ch. J. **1913,** 49, p. 207.

Treadwell (F.-P.). — Lehrbuch der analytischen Chemie. Leipzig, **1905.**

Wagner (J.). — Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten. Z. Ph. Ch. **1890,** 5, p. 31.

— Ueber die innere Reibung von Lösungen. Z. Ph. Ch. **1903,** 46, p. 867.

Walden (P.). — Neue Materialien über den Zusammenhang zwischen den Grenzwerten der Molekularleitfähigkeit und der inneren Reibung in nichtwässerigen und wässerigen Lösungen. Ref. C. **1913,** II, p. 331.

Walker (J.). — Les théories des solutions. R. Scient. **1912,** 50 (2), p. 129.

Washburn (E.-W.). — Loi fondamentale pour une théorie générale des solutions. J. de Ch. Ph. **1910,** 8, p. 538.

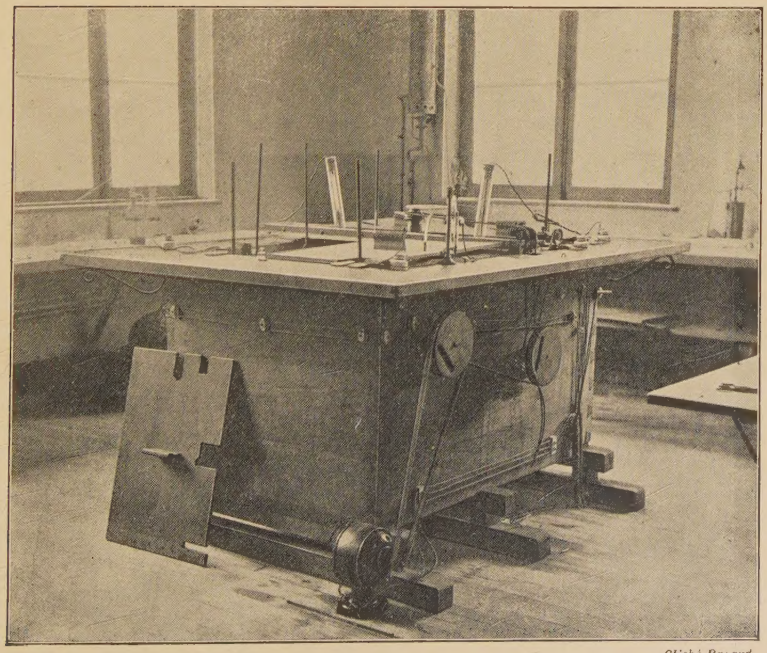
— The laws of « concentrated » solutions : II. The estimation of the degree of ionization of electrolytes in moderately concentrated solutions. J. of Am. Ch. Soc. **1911,** 33, p. 1461.

White and Jones. — The conductivity and dissociation of organic acids in aqueous solutions at different temperatures. Am. Ch. J. **1910,** 44, p. 159.

NANCY-PARIS, IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

*Cliché Bagard.*

RÉGULATEUR DE TEMPÉRATURE



*Cliché Bagard.*

GRAND THERMOSTAT